

N° d'ordre :

N° C.N.R.S. :

UNIVERSITÉ DE PICARDIE

THESE

présentée à

L'U. E. R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES D'AMIENS

pour obtenir

Le DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux

PAR

CHRISTIAN CAUCHEMONT

Maître ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES
ZIRCONIUM - SOUFRE ET HAFNIUM - SOUFRE
A HAUTE TEMPERATURE

SOUTENUE LE 27 *juin* 1978, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. F. MARION

Président

A. DUQUESNOY

G. NOWOGROCKI

J. J. OEHLIG

Examineurs

N° d'ordre :

N° C.N.R.S. :

UNIVERSITÉ DE PICARDIE

THESE

présentée à

L'U. E. R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES D'AMIENS

pour obtenir

Le DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux

PAR

CHRISTIAN CAUCHEMONT

Maître ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES
ZIRCONIUM - SOUFRE ET HAFNIUM - SOUFRE
A HAUTE TEMPERATURE

SOUTENUE LE 27 Juin 1978, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. F. MARION

Président

A. DUQUESNOY

G. NOWOGROCKI

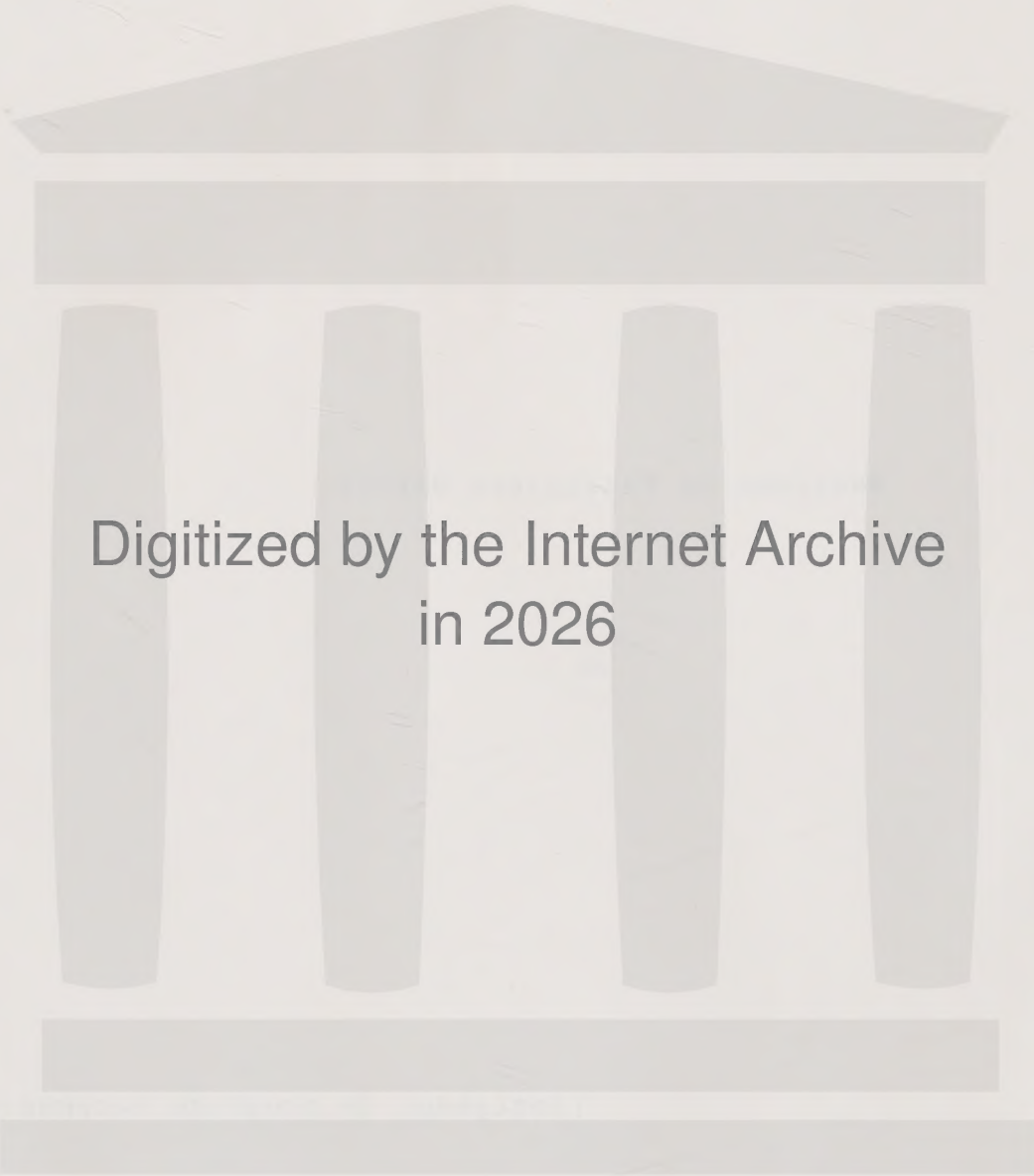
J. J. OEHLIG

Examineurs

A mon Maître

Monsieur le Professeur MARION

Témoignage de profonde reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549010_0037

à mes Parents,

à ma Femme

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Monsieur le Professeur MARION.

Nous tenons à exprimer à notre Maître notre profonde gratitude pour ses conseils bienveillants et ses encouragements. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre très vive reconnaissance pour la formation qu'il nous a donnée.

Nous remercions Monsieur le Professeur DUQUESNOY pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail et pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Que Monsieur NOWOGROCKI, Maître de Conférences, qui nous a fait l'honneur d'examiner ce travail, veuille bien accepter nos vifs remerciements et notre respectueuse considération.

Nous prions Monsieur OEHLIG, Maître-Assistant, de bien vouloir recevoir l'expression de notre sincère reconnaissance pour nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury.

Nous garderons le meilleur souvenir de tous les chercheurs du laboratoire. Nous tenons à exprimer en particulier à Monsieur RASNEUR notre reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il nous a apportés tout au long de ce travail.

Nous sommes heureux d'exprimer nos vifs remerciements à Monsieur DUFRANCATEL pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation technique de ce travail, ainsi qu'à Mesdames SEGUIN et COUZIN pour leur collaboration à l'impression de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Sommaire.....	2
<u>Chapitre A</u> - Techniques expérimentales.....	3
I - Réalisation de pressions partielles de soufre ; application aux sulfures très oxydables.....	3
II - Application à la détermination des domaines de stabilité et des variations de la composition chimique des différents sulfures.....	9
III - Applications aux mesures électriques à haute température.....	10
<u>Chapitre B</u> - Système zirconium-soufre.....	13
I - Domaine de stabilité et composition chimique des différents sulfures.....	14
I _A Caractérisation des différents sulfures..	14
I _B Détermination des équilibres entre les différentes phases.....	15
I _C Etude de la composition chimique des différents sulfures.....	19
II - Propriétés électriques.....	23
II _A Conductivité électrique.....	23
II _B Coefficient de pouvoir thermoélectrique..	29

<u>Chapitre C</u> - Système hafnium-soufre.....	32
I - Propriétés électriques.....	32
I _A - Conductivité électrique.....	32
I _B - Détermination de la nature des défauts...	34
I _C - Coefficient de pouvoir thermoélectrique..	38
II - Variations de l'écart à la stoechiométrie.....	40
Conclusions.....	46
Bibliographie.....	49
Annexe I - Tableau des spectres de diffraction RX des différents sulfures étudiés.....	51
Annexe II - Application de la théorie de KRÖGER et VINK aux chalcogénures métalliques.....	54

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES SYSTÈMES
ZIRCONIUM-SOUFRE ET HAFNIUM-SOUFRE
À HAUTE TEMPÉRATURE

S O M M A I R E

Ce mémoire est consacré à l'étude des systèmes zirconium-soufre et hafnium-soufre en fonction de la pression partielle de soufre et de la température.

La pression partielle de soufre est la variable la plus difficile à maîtriser. La réalisation, dans le plus large domaine possible, d'une atmosphère contrôlée de pression de soufre connue, doit s'accompagner de l'élimination de toutes traces de gaz oxydants pour éviter la transformation des sulfures de zirconium et d'hafnium en oxysulfures ou en oxydes.

La zone de pressions de soufre étudiée dépend de la température : elle s'étend d'une valeur d'environ 10^{-1} atmosphère (hydrogène sulfuré pur) à une valeur limite inférieure variant de 10^{-5} atmosphère à 1200°C à $10^{-9,5}$ atmosphère à 600°C .

En fonction des deux facteurs de l'équilibre, nous avons caractérisé les sulfures stables de ces deux systèmes, défini les équilibres entre ces phases, et suivi les variations de leurs compositions chimiques et de leurs propriétés électriques (conductivité et coefficient de pouvoir thermoélectrique).

Dans certains cas, la nature des défauts responsables de non-stoechiométrie et les mécanismes de conduction ont été déterminés.

C H A P I T R E A

Techniques expérimentales

I - Réalisation de pressions partielles de soufre ; application aux sulfures très oxydables

L'étude à haute température des systèmes métal-soufre, à l'équilibre thermodynamique, nécessite la mesure ou la réalisation de pressions partielles de soufre.

Plusieurs techniques ont déjà été utilisées.

Une méthode consiste à réduire un sulfure supérieur par de l'hydrogène dans un système statique et à doser l'hydrogène sulfuré formé (1, 2, 3).

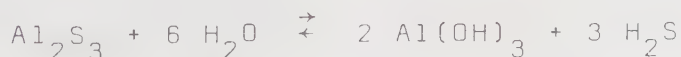
D'autres auteurs réalisent des pressions partielles de soufre en envoyant des mélanges H_2 - H_2S de rapport connu (4, 5).

La première méthode est discontinue et s'adapte mal à la réalisation de notre étude ; la seconde nécessite des gaz très purs et des débitmètres précis, conditions difficiles à réaliser pour H_2S .

Aussi avons-nous utilisé la méthode mise au point au laboratoire par LE BRUSQ et DELMAIRE (6), méthode plus souple et plus précise.

L'appareil est constitué d'un saturateur à vapeur d'eau et d'une colonne contenant du sulfure d'aluminium (fig. 1).

Le gaz vecteur (H_2 pur, mélange 95% N_2 -5% H_2 ou N_2 pur) se sature en vapeur d'eau à une température connue, et permet d'obtenir une pression partielle d' H_2O bien déterminée ; cette vapeur d'eau est transformée quantitativement en H_2S selon la réaction :



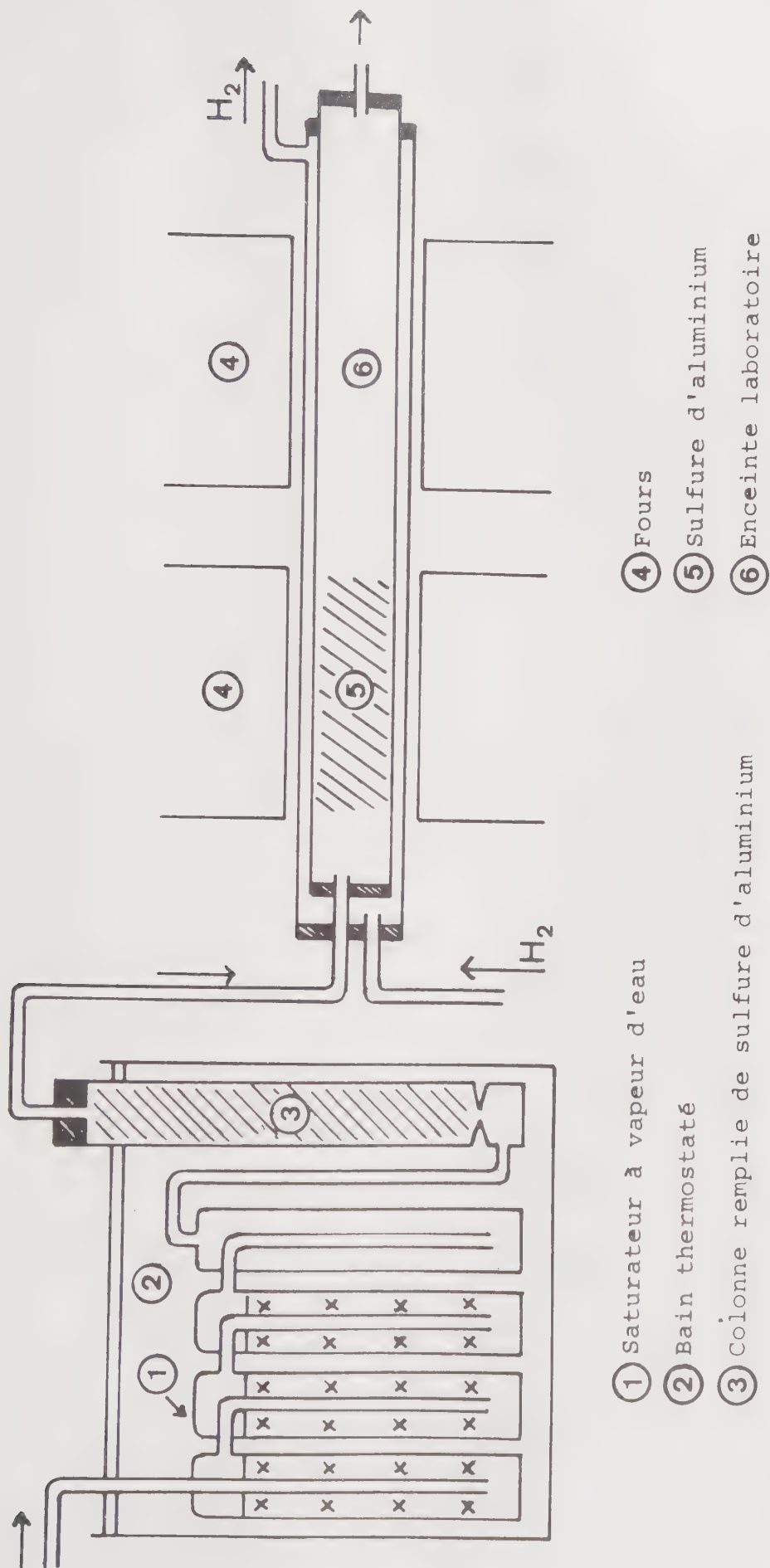


Figure 1 : Dispositif expérimental

Le mélange gazeux obtenu possède alors une pression d' H_2S bien déterminée.

Les pressions de soufre résultant de l'équilibre à haute température



sont calculées en fonction de la température du four laboratoire, à partir des données thermodynamiques relatives à cet équilibre (7).

Soit un mélange gaz neutre, H_2S , et H_2 dont les pressions partielles sont respectivement p° , $p_{H_2S}^\circ$, $p_{H_2}^\circ$.

$$\text{posons } \frac{p_{H_2S}^\circ}{p_{H_2}^\circ} = A \quad (1) \quad \text{et} \quad \frac{p_{H_2}^\circ}{p^\circ} = B \quad (2)$$

La pression de soufre résultant de la dissociation d' H_2S à la température t est donnée par la formule :

$$K_p^t = \frac{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2S}} \quad (3)$$

Le soufre étant, sous pression réduite, complètement à l'état biatomique au-dessus de $600^\circ C$.

$$p_{H_2S} = p_{H_2S}^\circ - 2 p_{S_2} \quad (4)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^\circ + 2 p_{S_2} \quad (5)$$

$$\text{La pression totale } p_t = p_{H_2S}^\circ + p_{H_2}^\circ + p^\circ + p_{S_2} \quad (6)$$

Les équations (1) (2) et (6) donnent :

$$p^\circ = \frac{p_t - p_{S_2}}{AB + B + 1} \quad (7)$$

$$p_{H_2}^\circ = \frac{B (p_t - p_{S_2})}{AB + B + 1} \quad (8)$$

$$p_{H_2S}^{\circ} = \frac{AB (p_t - p_{S_2})}{AB + B + 1} \quad (9)$$

Des relations (3) (4) (5) et (7) (8) (9), on obtient la relation générale :

$$K_p^t = p_{S_2}^{1/2} \cdot \frac{B p_t + p_{S_2} (2 AB + B + 2)}{AB p_t - p_{S_2} (3 AB + 2B + 2)} \quad (10)$$

- Pour un mélange H_2 - H_2S , le rapport B est infini et la relation (10) se réduit à :

$$K_p^t = p_{S_2}^{1/2} \frac{p_t + p_{S_2} (2A + 1)}{A p_t - p_{S_2} (3A + 2)} \quad (11)$$

- Avec un mélange H_2S -gaz neutre, le rapport B s'annule et le rapport des pressions partielles d'hydrogène sulfuré et du gaz neutre est égal à AB, l'expression (10) devient :

$$K_p^t = p_{S_2}^{1/2} \frac{2 p_{S_2} (AB + 1)}{AB p_t - (3AB + 2)p_{S_2}} \quad (12)$$

- Pour l'hydrogène sulfuré pur, le rapport A est infini et l'équation (10) donne :

$$K_p^t = p_{S_2}^{1/2} \frac{2 p_{S_2}}{p_t - 3 p_{S_2}} \quad (13)$$

Les abaques (fig. 2) établies à partir de ces relations donnent directement la pression partielle de soufre de 600°C à 1200°C en fonction du rapport H_2S/H_2 fourni par le générateur.

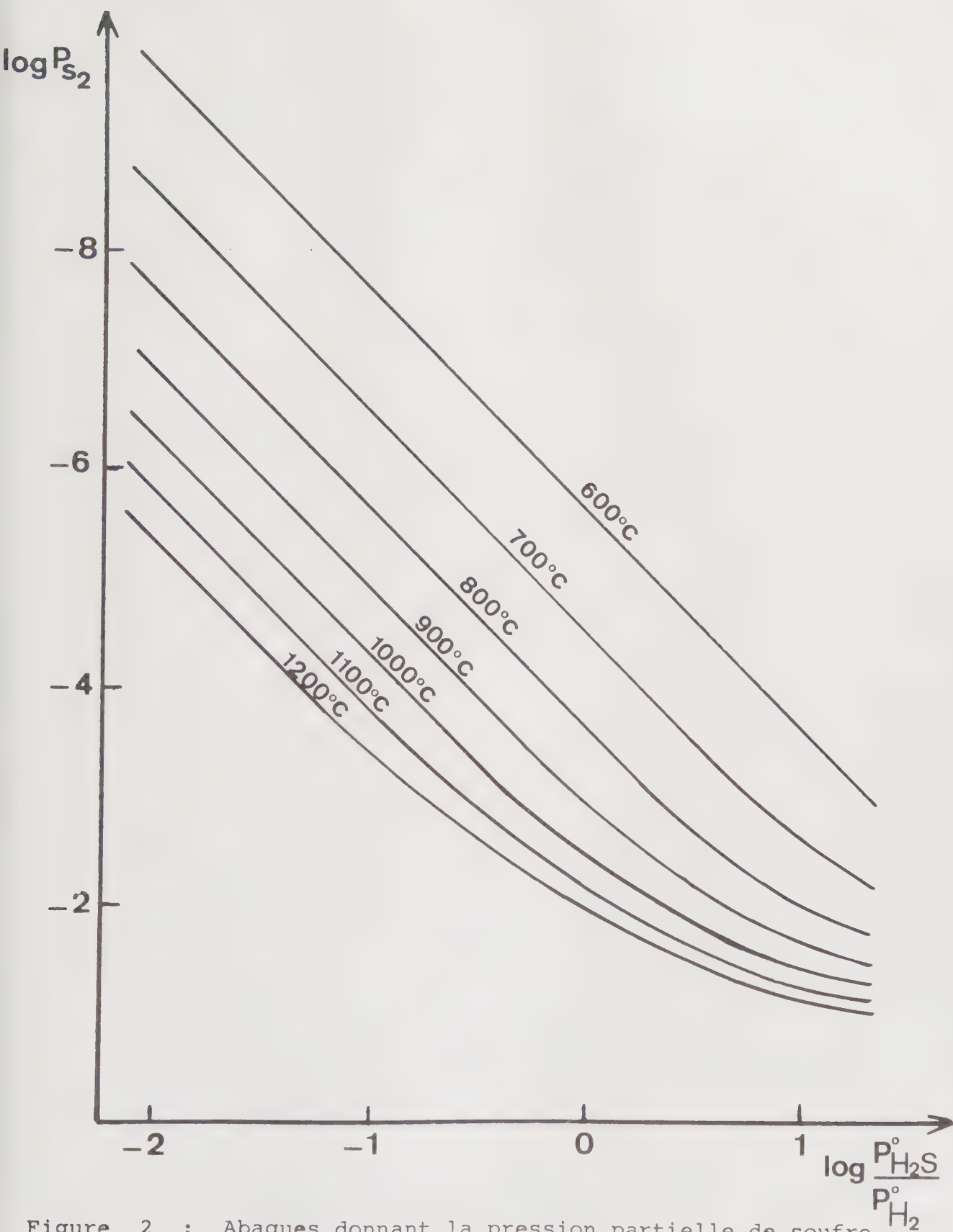


Figure 2 : Abaques donnant la pression partielle de soufre, de 600 à 1200°C, en fonction du rapport $\frac{P_{H_2S}^0}{P_{H_2}^0}$ fourni par le générateur

Ces pressions partielles de soufre peuvent être contrôlées de façon continue en utilisant une sonde à sulfure de manganèse.

En effet, la détermination de la loi de variation isotherme de la résistance électrique du sulfure MnS en fonction de la pression partielle de soufre ⁽⁸⁾ :

$$\log \frac{R}{R_0} = -\frac{1}{4,8} \log P_{S_2}$$

- relation déterminée de 600° à 1 000°C, relie chaque valeur de la résistance à une pression de soufre ; la valeur R_0 est déterminée par extrapolation à $P_{S_2} = 1$ atm., connaissant la valeur de R à une pression de soufre donnée, généralement celle provenant de la dissociation d' H_2S pur.

Le domaine de pressions de soufre réalisables s'étend à 1 200°C de $P_{S_2} = 10^{-0,80}$ atm. (H_2S pur) à $P_{S_2} = 10^{-5,10}$ atm. ($\frac{H_2S}{H_2} \sim 1\%$) ; à 600°C, il s'étend de $P_{S_2} = 10^{-2,10}$ atm. (H_2S pur) à $P_{S_2} = 10^{-9,55}$ atm. ($H_2S/H_2 \sim 1\%$).

Cette méthode, satisfaisante pour l'étude d'un grand nombre de systèmes métal-soufre, a dû être améliorée pour l'étude des systèmes zirconium-soufre et hafnium-soufre, en raison de la grande oxydabilité des sulfures obtenus.

En effet, il a été nécessaire de purifier les gaz sortant du générateur de pressions d' H_2S afin d'éliminer les dernières traces de vapeur d'eau et d'oxygène ; de plus, la diffusion de l'oxygène de l'air à travers les tubes réfractaires suffit à oxyder les échantillons.

Nous avons donc utilisé un système, mis au point par RASNEUR ⁽⁹⁾, qui permet de résoudre ces deux problèmes (fig. 1).

L'enceinte laboratoire est constituée de deux tubes coaxiaux, chauffés par deux fours en série, séparés par un espace froid ; au niveau du premier four, nous avons placé du sulfure d'aluminium porté à 1 000°C, assurant la purification des

gaz vecteurs ; pour éviter tout transport de sulfure d'aluminium, un espace froid est aménagé entre les deux fours. Dans l'espace annulaire entre les deux tubes, une circulation d'hydrogène permet de limiter l'effet de la porosité des réfractaires.

L'étude radiocristallographique des sulfures obtenus dans ces conditions montrent qu'ils sont exempts de toute phase oxydée (oxyde ou oxysulfure) ; un examen à la micro-sonde de CASTAING a montré qu'ils étaient également exempts de toute pollution par de l'aluminium.

Nous avons vérifié, à l'aide d'une sonde à sulfure de manganèse, que la pression de soufre au niveau de l'échantillon n'était pas modifiée par la présence du sulfure d'aluminium dans le premier four.

II - Application à la détermination des domaines de stabilité et des variations de la composition chimique des différents sulfures

L'étude de la variation de la composition chimique des différents sulfures ainsi que la détermination de leurs domaines de stabilité ont été menées, dans le cas du système zirconium-soufre, par sulfuration du métal placé en nacelle d'alumine ; le métal est soumis à une température fixée, à une pression de soufre déterminée ; il est ensuite trempé puis pesé. La composition chimique du sulfure obtenu est déterminée à partir de deux références pondérales : le métal de départ et l'oxyde obtenu par grillage du sulfure.

Nous avons également adapté ces techniques pour les appliquer à une étude en thermobalance afin de mesurer directement les variations de la composition chimique en fonction de la pression partielle de soufre.

Nous n'avons pu utiliser cette méthode que pour le système hafnium-soufre, les sulfures de zirconium s'étant révélés trop oxydables pour être étudiés dans ces conditions.

Dans notre montage (fig. 3), toutes les parties froides de la thermobalance sont balayées par un gaz protecteur (l'hydrogène) : en effet l'utilisation d' H_2S peut conduire à

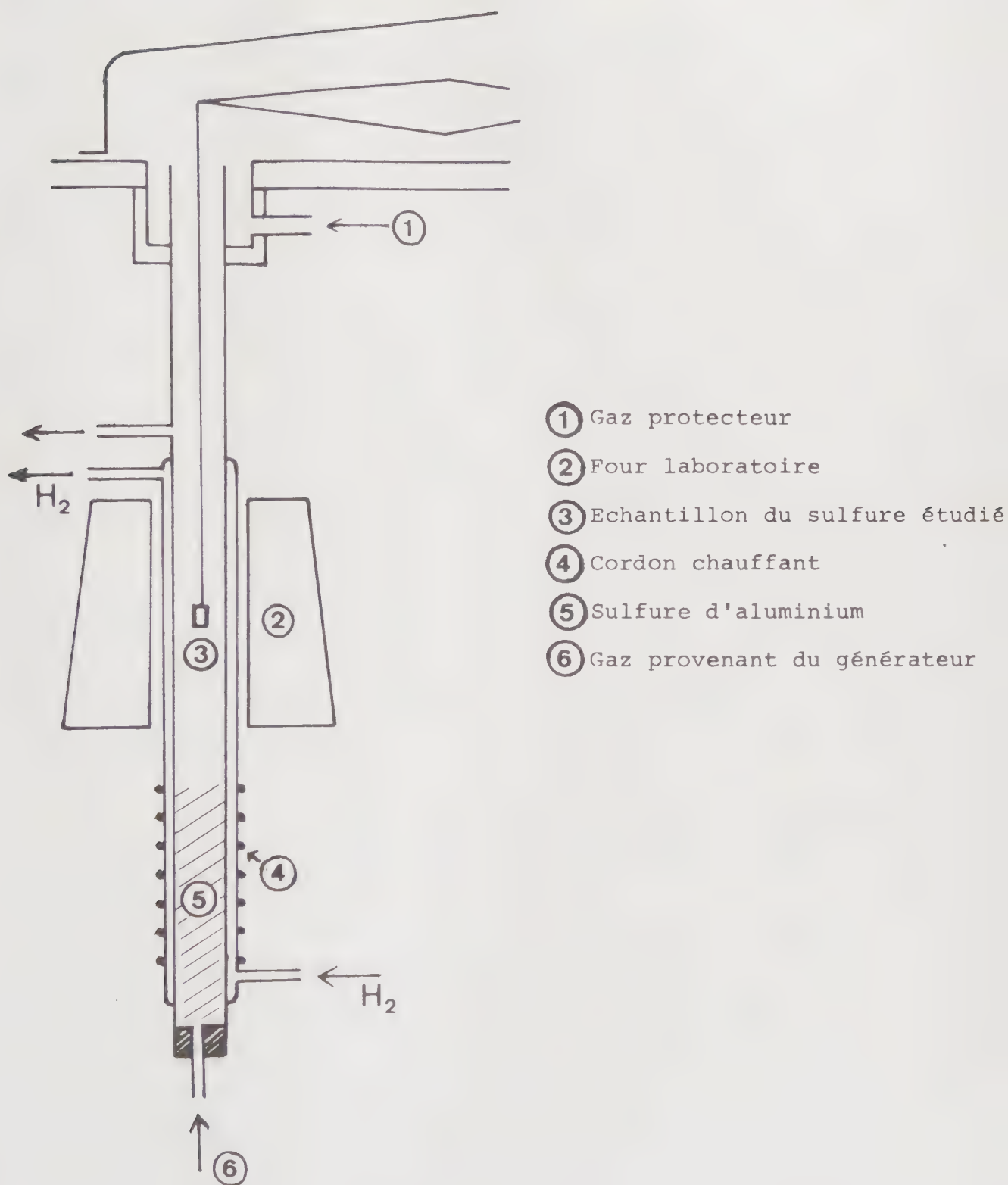


Figure 3 : Schéma du montage utilisé en thermobalance

des erreurs systématiques dues à une légère corrosion des parties mobiles.

Le tube laboratoire, en silice, possède une double paroi, permettant la circulation d'hydrogène, afin de limiter l'effet de la porosité des réfractaires ; les gaz vecteurs, après leur sortie du générateur de pressions d' H_2S , sont purifiés par passage sur du sulfure d'aluminium placé dans le tube avant le four laboratoire, et porté à 600°C par un cordon chauffant.

Les variations de composition du sulfure d'hafnium étudié s'étant révélées très faibles, nous avons dû utiliser des échantillons de masse importante ; nous avons réalisé cette étude sur des pastilles de sulfure comprimées puis frittées, suspendues par un support en silice ; cette méthode permet d'obtenir des échantillons de masse importante, en équilibre thermodynamique rigoureux avec la phase gazeuse.

Nous en avons déduit les variations de l'écart à la stoechiométrie, à différentes températures, en fonction de la pression partielle de soufre.

III - Applications aux mesures électriques à haute température

L'étude des propriétés électriques des sulfures est effectuée directement à haute température en fonction de la pression de soufre.

Les mesures des variations isothermes de la résistance électrique des sulfures sont réalisées à la fois sur des pellicules polycristallines frittées naturellement à haute température, et sur des barreaux comprimés et frittés. Les pellicules sont obtenues par dépôt de sulfure pulvérulent entre deux contacts sur support réfractaire ; les contacts utilisés sont en or pour les températures inférieures à 1000°C , en graphite pour les températures supérieures. Les barreaux sont obtenus par compression du sulfure dans une presse isostatique sous une pression de 2000 bars ; les contacts électriques

sont incorporés dans l'échantillon lui-même. Les résultats des deux séries d'expériences sont identiques. Une valeur proche de la conductivité réelle est calculée à partir de barreaux de dimensions connues et constantes. La valeur exacte de la conductivité réelle supposerait des échantillons parfaitement compacts, ce qui n'est pas tout à fait vrai ici ; l'échantillon fritté conserve toujours une certaine porosité qui permet d'ailleurs un meilleur équilibre du solide avec la phase gazeuse. L'erreur systématique ainsi commise est de l'ordre de cinq pour cent.

Les mesures de résistance ont été effectuées en courant alternatif 50 Hz et en courant continu ; les résultats obtenus sont identiques : les sulfures de zirconium et d'hafnium étudiés ont donc une conductivité essentiellement électronique.

L'étude du coefficient de pouvoir thermoélectrique dE/dT est conduite en plaçant un échantillon dans une zone de température hétérogène du four ; nous avons réalisé cette étude sur des pellicules polycristallines et sur des barreaux de sulfure comprimés réalisés de la même façon que pour l'étude de la résistance.

Dans le cas de l'étude sur pellicules polycristallines, le gradient de température est mesuré à l'aide d'un thermocouple différentiel (Pt / Pt 10 % Rh / Pt) dont les soudures sont placées exactement en dessous des contacts de mesure. Dans le cas de l'utilisation de barreaux de sulfure comprimés, ce gradient est mesuré grâce à deux thermocouples placés dans la masse de l'échantillon lui-même, au niveau des contacts de mesure.

Ces différentes techniques permettent d'obtenir des échantillons en équilibre avec la phase gazeuse, et d'étudier ainsi de façon continue les variations isothermes de la résistance électrique et du coefficient de pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression partielle de soufre.

C H A P I T R E B

Système Zirconium-Soufre

Le système Zr/S n'a fait l'objet d'aucune étude à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la pression de soufre.

Les sulfures de zirconium étudiés avaient été préparés, soit par action de l'hydrogène sulfuré ou du disulfure de carbone sur la zircone (¹⁰, ¹¹, ¹², ¹³), soit par réaction des deux éléments, zirconium et soufre, à l'état solide, placés en tubes scellés (¹⁴, ¹⁵, ¹⁶, ¹⁷, ¹⁸, ¹⁹, ²⁰).

Plusieurs phases ont ainsi été identifiées.

La phase ZrS_3 selon STROTZER, BILTZ et MEISEL (¹⁵) est stable dans le domaine $\text{ZrS}_{2,8}$ à ZrS_3 , mais elle est le plus souvent considérée comme pratiquement stoechiométrique par d'autres auteurs (McTAGGART et WADSLEY (¹⁶), HAHN, HARDER et MUSTCHKE (¹⁴)).

Selon STROTZER, la phase ZrS_2 est stable dans une zone de composition assez étendue de $\text{ZrS}_{1,8}$ à ZrS_2 ; par contre pour HAHN, son domaine de stabilité serait plus restreint, résultat confirmé par GLEIZES et JEANNIN (¹⁸), qui, à 800°C, ont trouvé que la composition varie de $\text{ZrS}_{1,94}$ à $\text{ZrS}_{1,99}$.

En ce qui concerne les phases inférieures, les résultats sont moins concordants.

PICON (¹⁰, ¹¹) a mis en évidence les composés Zr_3S_5 , Zr_2S_3 et Zr_3S_4 . Mais ces sulfures de composition déterminée font en réalité partie d'une même phase à large domaine de non-stoechiométrie comme l'ont montré plus récemment de nombreux auteurs : son domaine s'étend de $\text{ZrS}_{1,2}$ à $\text{ZrS}_{1,5}$ selon

STROTZER (¹⁵), de $\text{ZrS}_{0,9}$ à $\text{ZrS}_{1,5}$ selon HAHN (¹⁴), de $\text{ZrS}_{0,9}$ à $\text{ZrS}_{1,6}$ selon McTAGGART (¹⁶).

Des sulfures de compositions inférieures ont également été mis en évidence. SODY et ELLIOTT ont étudié le composé Zr_3S_2 (¹³), FRANZEN, SMEGGIL et CONARD ont identifié le composé Zr_2S (²⁰), tandis que HAHN a montré l'existence d'une phase dont le domaine s'étend de $\text{ZrS}_{0,5}$ à $\text{ZrS}_{0,8}$ (¹⁴).

Les divergences entre ces résultats peuvent s'expliquer par l'extrême oxydabilité des sulfures de zirconium, et en particulier des sulfures inférieurs, en oxysulfure ZrOS puis en oxyde ZrO_2 .

Nous avons repris cette étude par les méthodes décrites précédemment en vue de déterminer les phases stables dans le domaine de températures et de pressions de soufre réalisables dans nos expériences et d'étudier les variations de leur composition chimique, ainsi que les variations isothermes de la conductivité et du coefficient de pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression de soufre.

Le zirconium utilisé contient comme principales impuretés : du fer (450 ppm), du tantale (150 ppm), du chrome (80 ppm), de l'aluminium (50 ppm), du nickel (50 ppm), de l'hafnium (60 ppm).

I - Domaine de stabilité et composition chimique des différents sulfures

I_A CARACTERISATION DES DIFFERENTS SULFURES

Ces sulfures sont préparés en soumettant le métal placé dans une nacelle d'alumine, à une pression de soufre déterminée ; ils sont ensuite trempés.

Les différentes phases rencontrées sont identifiées par analyse radiocristallographique (cf. Annexe I).

Dans le domaine de températures et de pressions de soufre réalisables dans nos expériences, nous avons mis en évidence trois phases différentes.

Pour des températures inférieures à 700°C, nous avons obtenu un sulfure rouge orangé dont la formule correspond à ZrS_3 (phase α).

Il est de structure monoclinique, de paramètres : $a = 5,123 \text{ \AA}$, $b = 3,627 \text{ \AA}$; $c = 8,986 \text{ \AA}$ et $\beta = 97,15^\circ$ (cf. Annexe I).

Pour des températures comprises entre 700°C et 1200°C est apparue la phase ZrS_{2-x} (phase β) de couleur violette ; elle est de structure hexagonale ; de paramètres $a = 3,660 \text{ \AA}$; $c = 5,825 \text{ \AA}$ (cf. Annexe I).

Enfin, pour des températures supérieures à 1000°C, nous avons obtenu une phase ZrS_y (phase γ) à large domaine de non-stoechiométrie, de couleur noire bleutée ; elle est de structure cubique, de paramètre $a = 10,25 \text{ \AA}$ (cf. annexe I).

I_B DETERMINATION DES EQUILIBRES ENTRE LES DIFFERENTES PHASES

Les domaines de stabilité des différents sulfures sont obtenus par l'étude des variations isothermes de la conductivité et du coefficient de pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression de soufre. Les changements de phase sont repérés par les discontinuités des courbes représentant les variations isothermes de ces deux grandeurs électriques.

Ces domaines sont représentés dans le plan $\log P_{\text{S}_2} - T^\circ\text{C}$ (figure 4).

Lors d'un changement de phase, l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide devient monovariant ; à température constante, la pression de soufre d'équilibre est bien déterminée.

Pour l'équilibre entre les phases ZrS_3 et ZrS_{2-x}

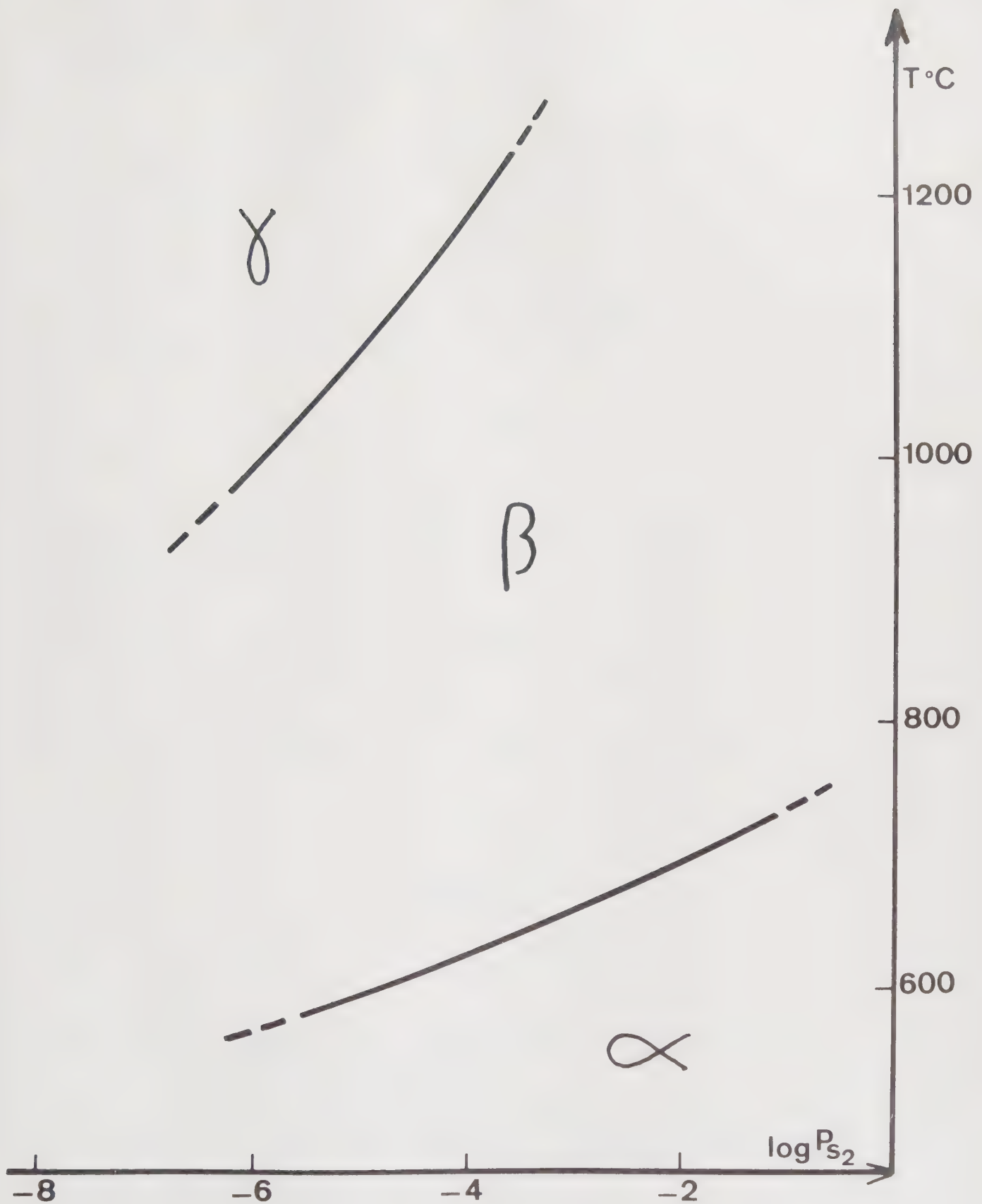


Figure 4 : Domaines d'existence des sulfures α , β , γ
dans le plan $\log P_{S_2}$ - $T^\circ\text{C}$

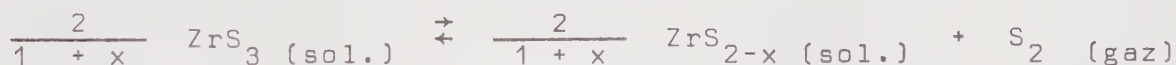
($\alpha \rightleftharpoons \beta$), nous avons obtenu les résultats suivants :

T (°C)	600	650	700
P _{S₂} d'équilibre (atm.)	10 ^{-4,80}	10 ^{-3,25}	10 ^{-1,80}

Nous en déduisons la loi de variation de la pression de soufre d'équilibre entre 600 et 700°C :

$$\log P_{S_2} = - \frac{25\,600}{T} + 24,5 \quad (1)$$

Cette relation nous permet de calculer les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ramené à une mole de soufre S₂ suivant l'équation :



La constante K de cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{(A_{\text{ZrS}_{2-x}})^{\frac{2}{1+x}} \cdot A_{\text{S}_2}}{(A_{\text{ZrS}_3})^{\frac{2}{1+x}}} \quad (2)$$

où A_{ZrS₃}, A_{ZrS₂} et A_{S₂} représentent les activités des différents constituants.

Les deux phases solides n'étant pas miscibles l'une dans l'autre, leur activité est égale à l'unité ; la relation (2) se réduit donc à :

$$K = P_{S_2} \quad (3) \quad \text{le gaz soufre se comportant comme un gaz parfait aux pressions où nous travaillons.}$$

De plus, nous avons la relation :

$$\Delta G^\circ = - RT \log K_p \quad (4)$$

La relation (3) s'écrit alors :

$$\log P_{S_2} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (5)$$

Comme $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, nous obtenons la relation :

$$\log P_{S_2} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

La relation (1) montre que, dans l'intervalle des températures considérées, ΔH° et ΔS° sont sensiblement constants.

Nous obtenons les valeurs :

$$\Delta H^\circ_{\alpha \rightleftharpoons \beta} = 118 \text{ kcal} \quad \Delta S^\circ_{\alpha \rightleftharpoons \beta} = 113 \text{ u. e.}$$

De la même façon, nous avons déterminé les pressions de soufre d'équilibre entre les phases ZrS_{2-x} et ZrS_y ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)

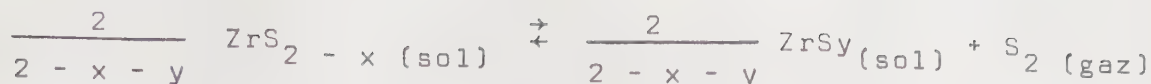
T (°C)	1000	1100	1200
P_{S_2} d'équilibre (atm.)	$10^{-5,80}$	$10^{-4,75}$	$10^{-3,80}$

Ces pressions de soufre d'équilibre suivent la loi :

$$\log P_{S_2} = - \frac{18\,700}{T} + 8,8$$

Cette loi nous permet, en utilisant les mêmes relations que précédemment, de déterminer les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre $\beta \rightleftharpoons \gamma$ ramené à une mole de soufre suivant

l'équation :



Nous obtenons :

$$\Delta H_{\beta \rightleftharpoons \gamma}^{\circ} = 86 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{\beta \rightleftharpoons \gamma}^{\circ} = 40,5 \text{ u. e.}$$

I_C ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS SULFURES

Les sulfures, obtenus en soumettant le métal placé en nacelle, à une pression de soufre déterminée, sont trempés puis pesés ; leurs compositions chimiques sont déterminées à partir de deux références pondérales : le métal de départ et l'oxyde ZrO_2 obtenu par grillage.

L'étude isotherme de la composition chimique en fonction de la pression de soufre confirme les résultats relatifs aux équilibres déterminés par les variations isothermes de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique.

Le sulfure ZrS_3 (phase α) est pratiquement stoechiométrique : sa composition est indépendante de la pression de soufre.

La phase β (ZrS_{2-x}) présente une faible variation de la composition chimique en fonction de la pression de soufre (fig. 5).

JEANNIN (¹⁸) a montré, par des mesures de densité, que la non-stoechiométrie de cette phase est due à des lacunes en soufre.

La composition limite inférieure, en équilibre à 1000°C avec la phase γ correspond à la formule $\text{ZrS}_{1,955}$.

La composition limite supérieure, en équilibre à

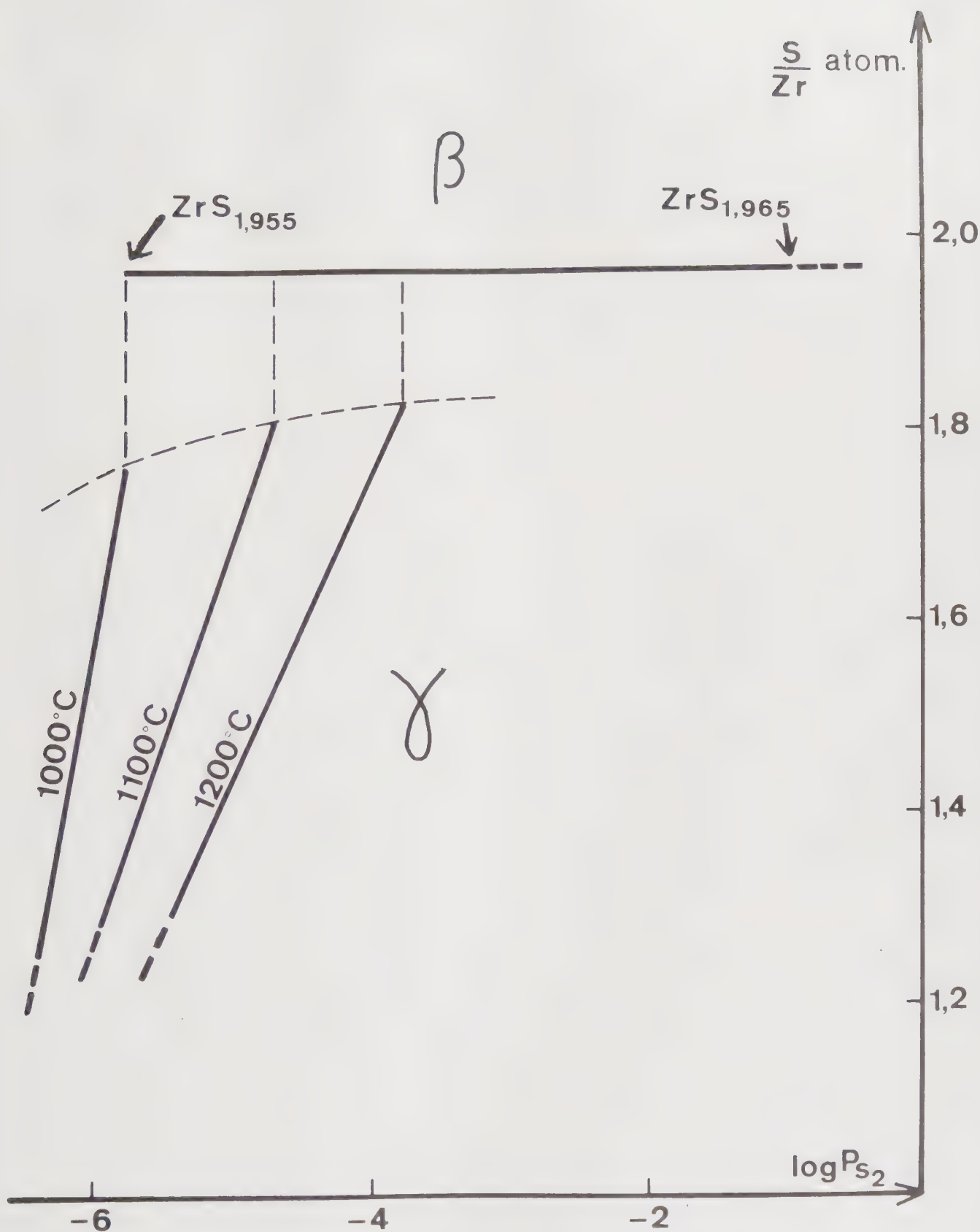


Figure 5 : Variations isothermes de la composition chimique des sulfures β et γ en fonction de la pression de soufre entre 1000 et 1200°C.

700°C avec la phase α , correspond à la formule $\text{ZrS}_{1,98}$.

La phase γ possède un large domaine de non-stoechiométrie (fig. 5). La composition de cette phase, dans le domaine de températures et de pressions réalisables dans nos expériences, s'étend de $\text{ZrS}_{1,25}$ (à 1000°C pour $P_{\text{S}_2} = 10^{-6,50}$ atm) à $\text{ZrS}_{1,82}$ (à 1200°C pour $P_{\text{S}_2} = 10^{-0,75}$).

Les limites supérieures de composition de cette phase, en équilibre avec la phase β , sont fonction de la température :

$\text{ZrS}_{1,75}$ à 1000°C

$\text{ZrS}_{1,80}$ à 1100°C

$\text{ZrS}_{1,82}$ à 1200°C

Les limites inférieures de cette phase ne sont pas obtenues dans nos expériences car elles correspondent à des pressions de soufre trop faibles que nous ne savons pas encore réaliser. Les courbes d'isocomposition de la phase γ sont représentées dans le plan T°C-log P_{S_2} (fig. 6).

Cette phase cristallise dans le système cubique à faces centrées, type NaCl. HAHN ⁽⁸⁾ a montré qu'il faut considérer le réseau comme ayant une surstructure (maille élémentaire 8 fois plus grande) de paramètre $a = 10,25 \text{ \AA}$, hypothèse confirmée par McTAGGART ⁽¹⁶⁾. Ce paramètre est pratiquement indépendant de la composition chimique.

Par étude de la densité, HAHN a montré que cette maille qui peut contenir 32 atomes de soufre et 32 atomes de zirconium, est en fait lacunaire à la fois en soufre et en métal, et a déterminé le nombre d'atomes par mailles pour différentes compositions.

$\text{Zr}_{24}\text{S}_{24}$ pour ZrS

$\text{Zr}_{21}\text{S}_{28}$ pour $\text{ZrS}_{1,33}$ (ou Zr_3S_4)

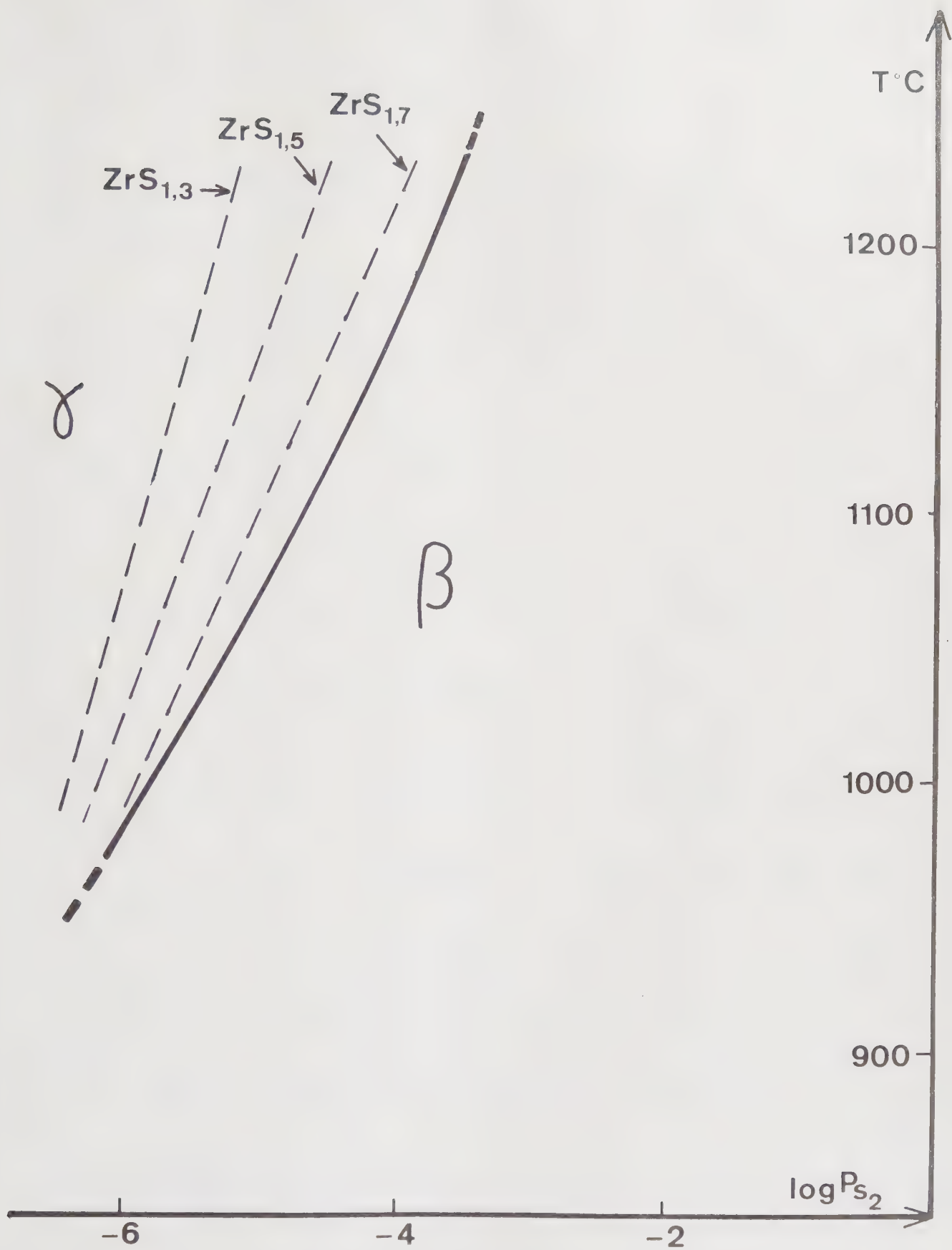


Figure 6 : Equilibre entre les phases β et γ et courbes d'isocomposition de la phase γ dans le plan $\log P_{S_2} - T^{\circ}\text{C}$.



Nous avons retrouvé les résultats établis par HAHN, et nous avons poursuivi cette étude dans un domaine s'étendant jusque $\text{ZrS}_{1,82}$.

La variation de la densité en fonction de la composition chimique est représentée sur la figure 7 ; cette variation est linéaire.

L'étude de la densité permet de déterminer la composition chimique limite correspondant à une maille contenant 32 atomes de soufre.

Elle correspond à la formule $\text{ZrS}_{1,83}$ (ou $\text{Zr}_{17,5}\text{S}_{32}$).

A partir de cette composition, les variations de la composition chimique peuvent résulter de deux phénomènes :

- soit formation de lacunes en soufre
- soit diminution du nombre de lacunes en zirconium.

Les variations de la densité correspondant à chacun de ces mécanismes ont été calculées et représentées sur la figure 7.

La variation de la densité réelle est comprise entre ces deux courbes.

Ceci nous montre que, à partir de la composition $\text{ZrS}_{1,83}$, correspondant à une maille complète en soufre et lacunaire en zirconium, les variations de la composition chimique de la phase γ sont dues à la fois à la formation de lacunes en soufre et à la diminution du nombre de lacunes en zirconium.

II - Propriétés électriques

II_A CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure 8.

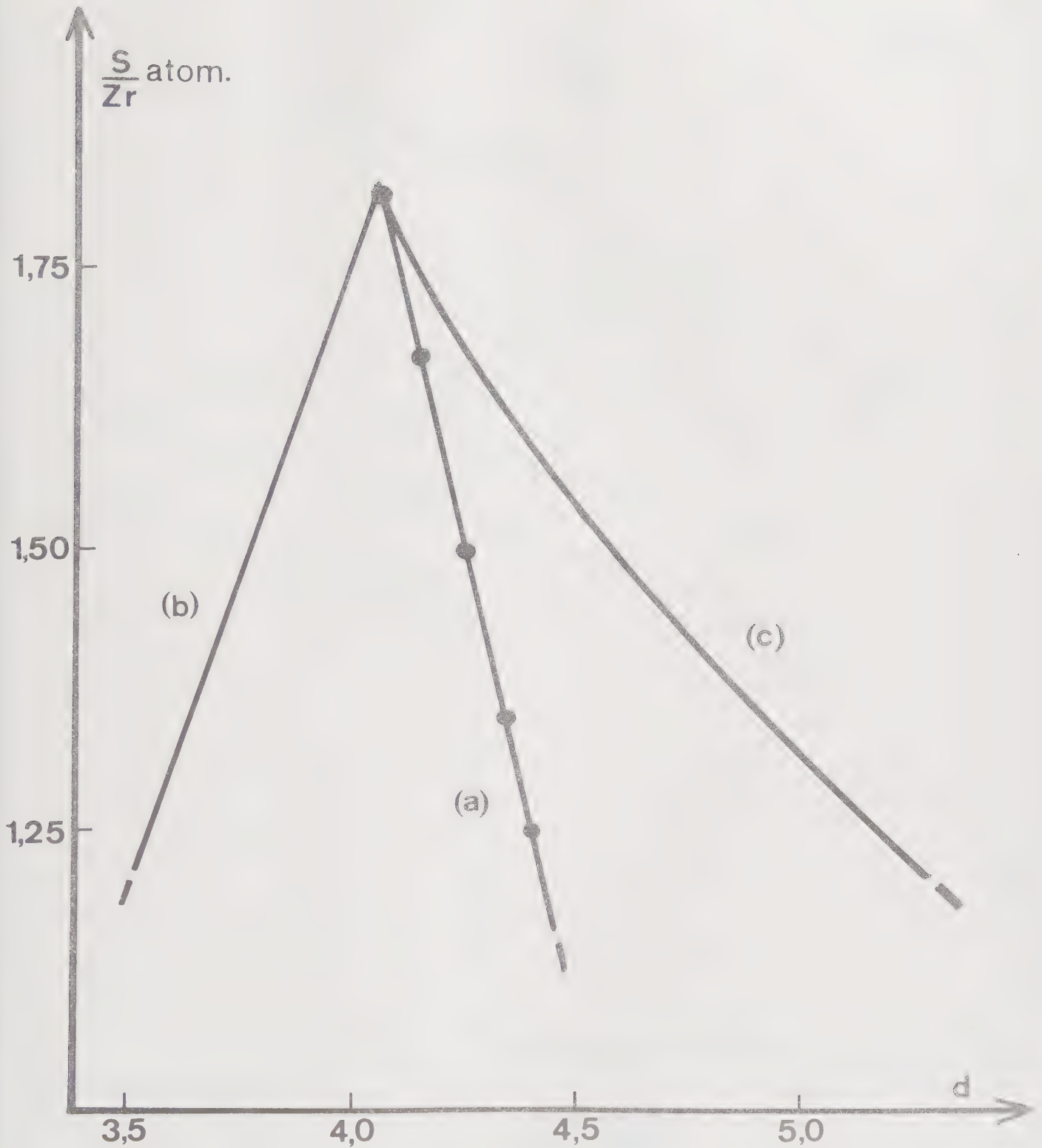


Figure 7 : Variations de la densité de la phase γ en fonction de la composition chimique :

- a) courbe expérimentale ; b) courbe calculée dans l'hypothèse de formation de lacunes en soufre ;
- c) courbe calculée dans l'hypothèse de diminution du nombre de lacunes en zirconium.

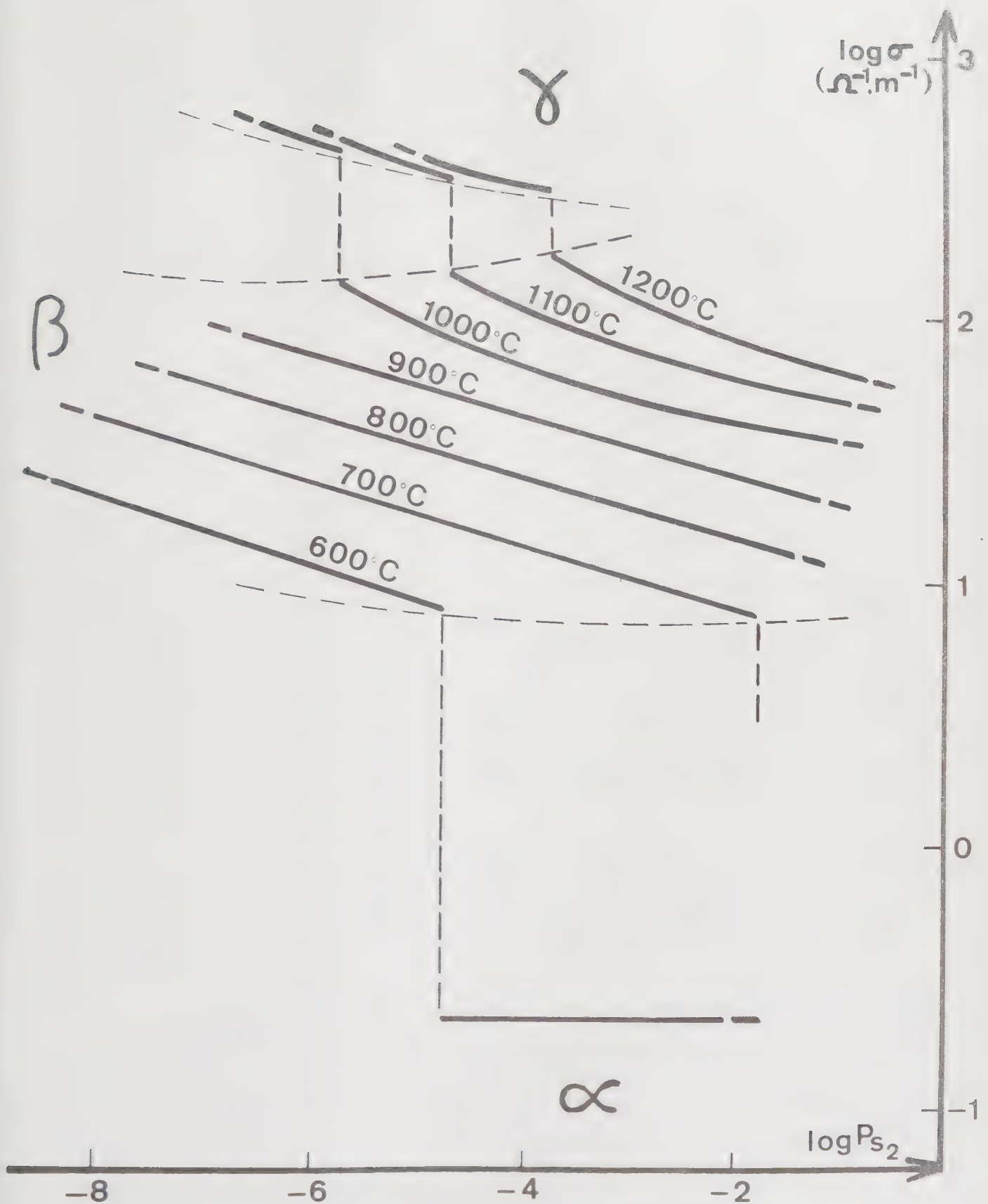


Figure 8 : Variations isothermes de la conductivité électrique des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre entre 600 et 1200°C.

La conductivité de la phase α (ZrS_3) est beaucoup plus faible que celle des deux autres sulfures, et reste sensiblement constante en fonction de la pression de soufre : ce qui est caractéristique d'un composé pratiquement stoechiométrique.

Les variations isothermes de la conductivité en fonction de la pression de soufre de la phase β suivent entre 600 et 950°C une loi du type :

$$\sigma \propto P_{\text{S}_2}^{1/m}$$

Le coefficient $\frac{1}{m}$ variant d'une valeur d'environ $-\frac{1}{8,2}$ à 600°C à $-\frac{1}{9,5}$ à 950°C.

Au-dessus de 1000°C, la résistivité varie linéairement en fonction du logarithme de la pression de soufre (fig. 9).

Ce sulfure possède donc une conductivité de type n, mais son mode de conduction est complexe, et ne peut être expliqué par aucun mécanisme simple ; ce résultat est justifié par le fait que l'écart à la stoechiométrie est grand ($0,02 \leq x \leq 0,045$) ; la théorie de KRÖGER et VINK (cf. Annexe II) qui permet dans certains cas de déterminer le mécanisme de conduction, ne peut s'appliquer lorsque le nombre des défauts devient trop important.

La phase γ possède une conductivité plus forte que celle des deux autres sulfures ; elle est également de type n, mais les variations en fonction de la pression de soufre sont faibles.

L'étude de la variation de la résistivité en fonction de la composition chimique (fig. 10) montre que la résistivité de la phase β varie beaucoup en fonction de sa composition, alors que celle de la phase γ varie peu.

La phase γ possède donc une conductivité qui se rapproche du type métallique, ce qui est confirmé par son coefficient de température ϵ très faible ($\epsilon \approx 0,04$ ev).

Nous avons en effet étudié pour ces trois sulfures les variations de la conductivité en fonction de la température,

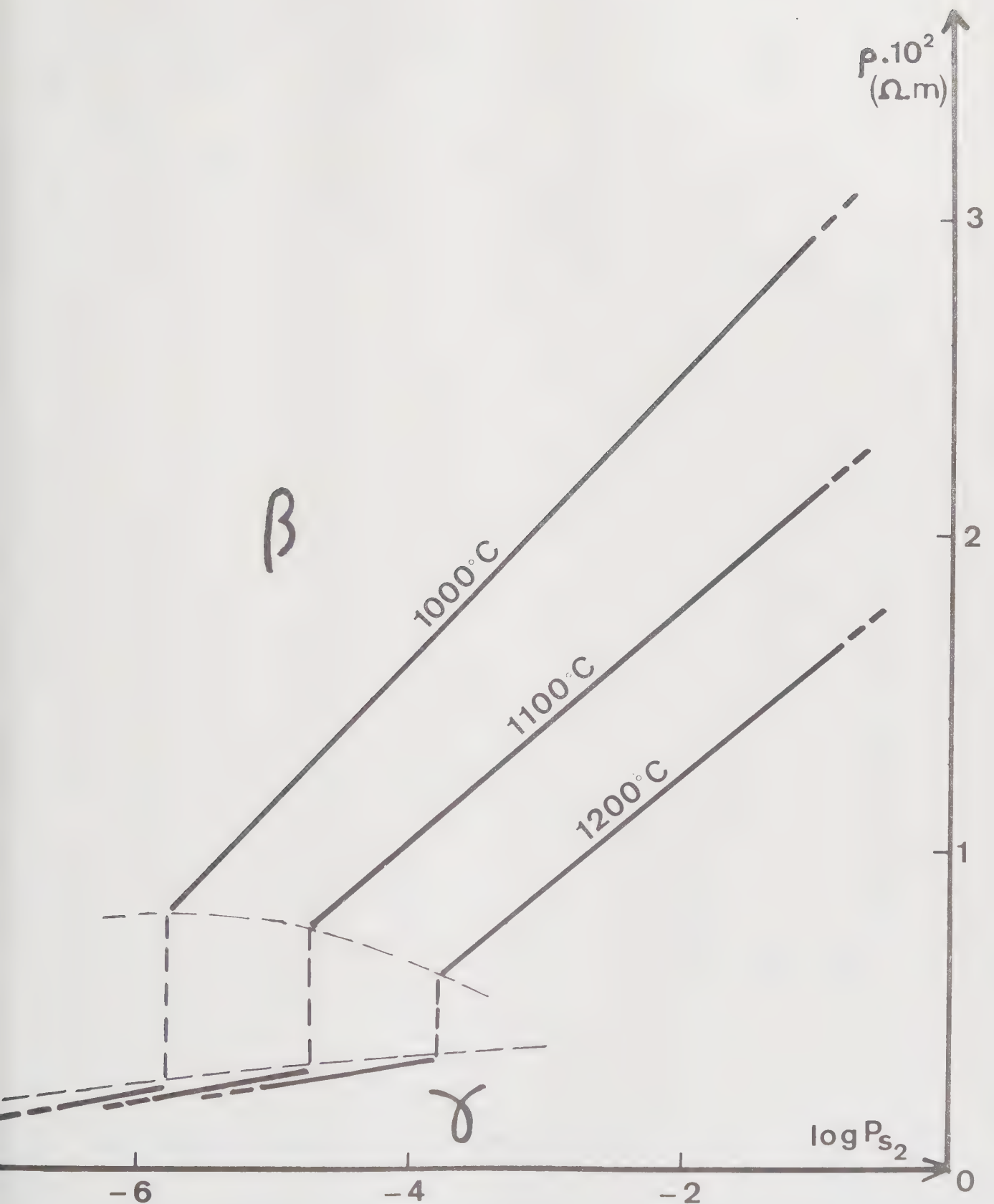


Figure 9 : Variations isothermes de la résistivité électrique des sulfures ZrS_{2-x} (β) et ZrS_y (γ) en fonction de la pression de soufre entre 1000 et 1200°C.

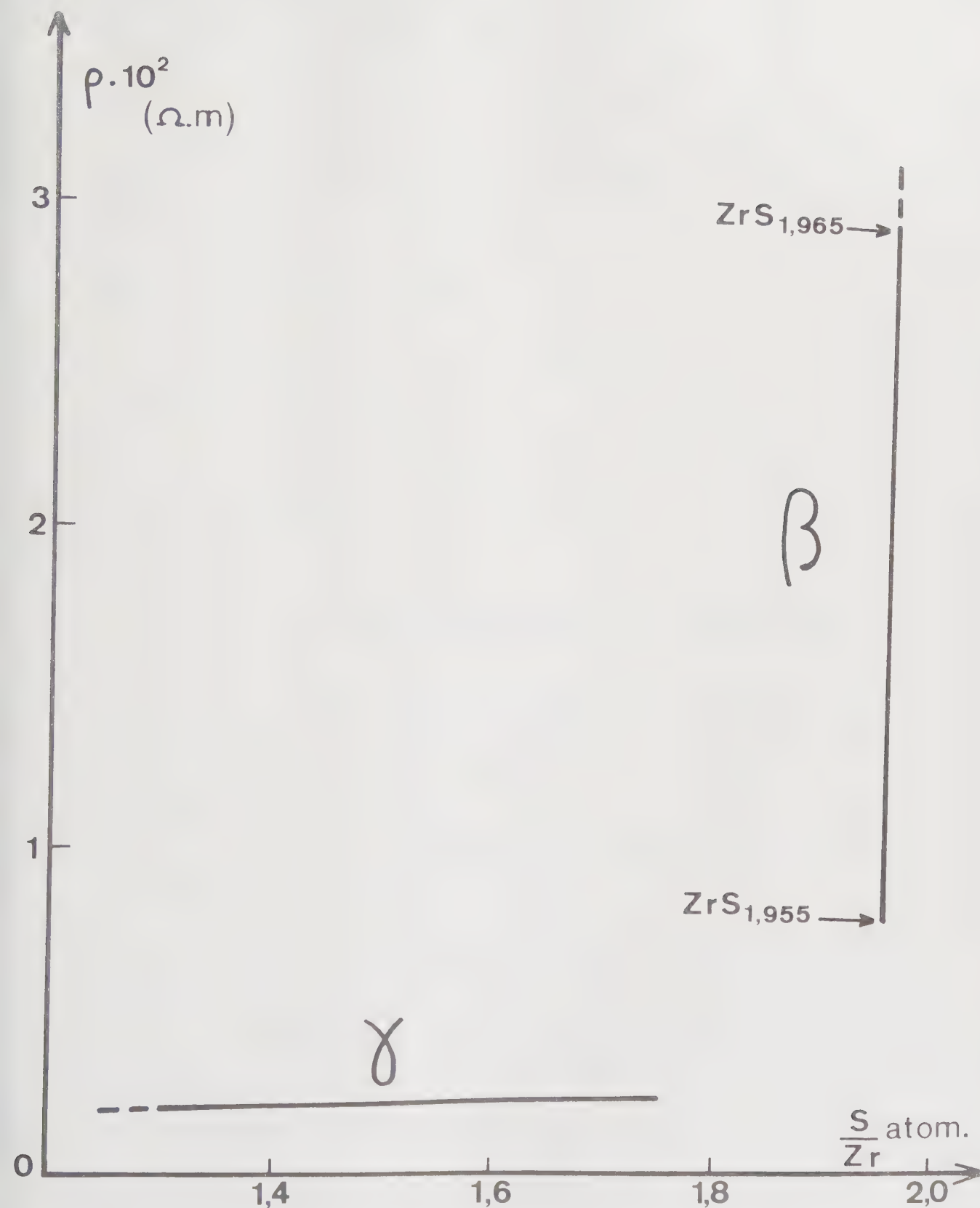


Figure 10 : Variations de la résistivité électrique des sulfures ZrS_{2-x} (β) et ZrS_y (γ) en fonction de la composition chimique, à $1000^\circ C$.

à pressions de soufre constantes (fig. 11) ; elles suivent une loi du type $\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right)$ et nous avons ainsi déterminé les coefficients de température ϵ de chacune de ces phases.

Ce coefficient ϵ résulte en fait de deux phénomènes :

- Variation, à P_{S_2} constante, de la densité de porteurs de charge, c'est-à-dire² de l'écart à la stoechiométrie en fonction de la température, d'une part,

- Variation de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la température, d'autre part.

Le coefficient ϵ de la phase β varie légèrement avec la pression de soufre :

$$\epsilon = 0,58 \text{ eV pour } P_{S_2} = 10^{-2} \text{ atm.}$$

$$\epsilon = 0,53 \text{ eV pour } P_{S_2} = 10^{-7} \text{ atm.}$$

Pour la phase α , nous avons $\epsilon = 0,15 \text{ eV}$.

II_B COEFFICIENT DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les variations isothermes du coefficient de pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression de soufre (fig. 12), présentent des discontinuités correspondant aux changements de phase.

Les trois sulfures étudiés présentent un coefficient de pouvoir thermoélectrique négatif, qui augmente en valeur absolue, de la phase γ à la phase α .

Celui de la phase α est élevé et pratiquement indépendant de la pression de soufre ($Q \approx -1100 \mu V/^{\circ}$ à $650^{\circ}C$).

Celui de la phase β est assez élevé (de l'ordre de $-600 \mu V/^{\circ}$ à $1000^{\circ}C$), il varie légèrement en fonction de la pression de soufre.

Celui de la phase γ est faible, de l'ordre de $-60 \mu V/^{\circ}$ à $1000^{\circ}C$.

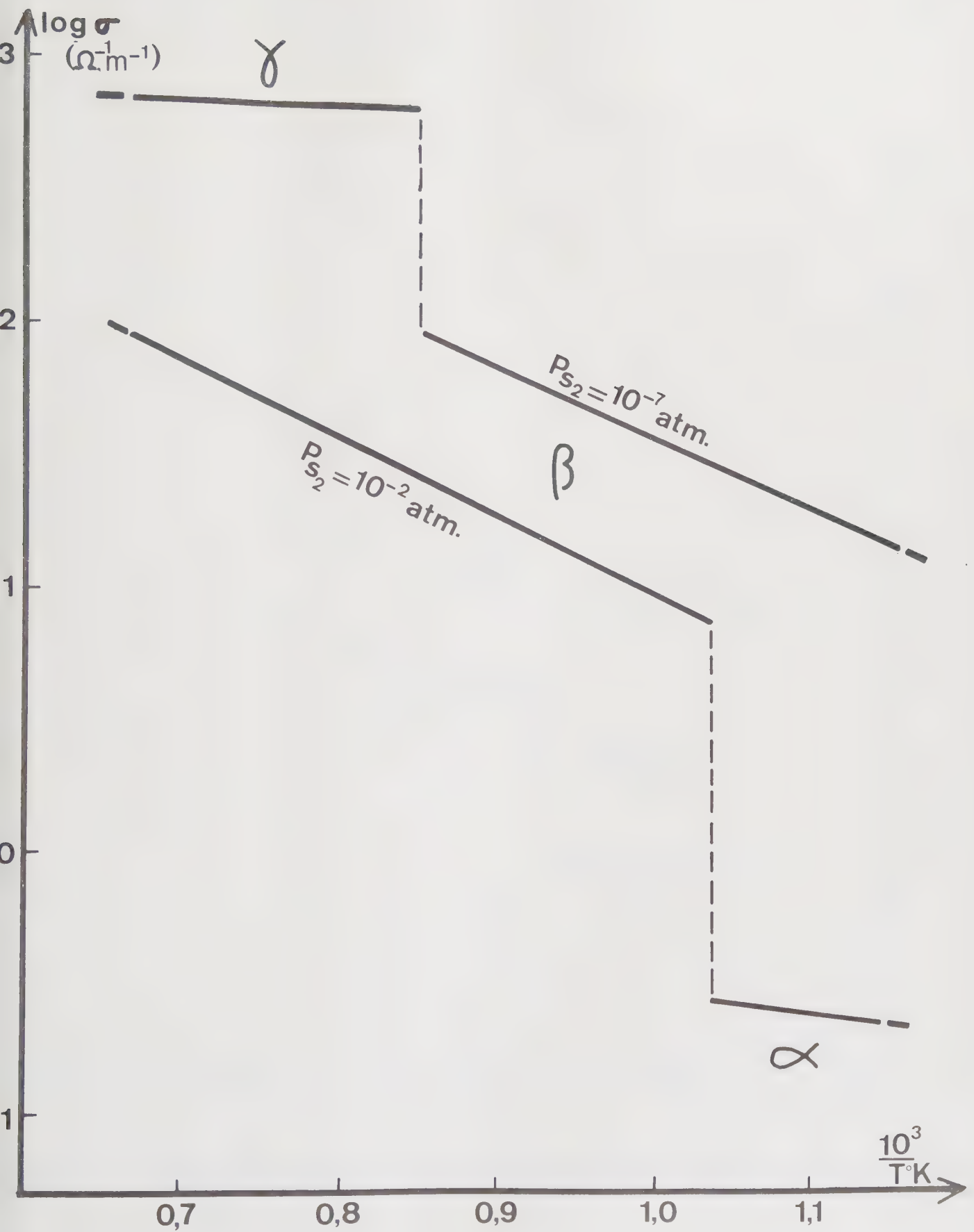


Figure 11 : Variations de la conductivité électrique des sulfures de zirconium en fonction de la température à pressions partielles de soufre constantes.

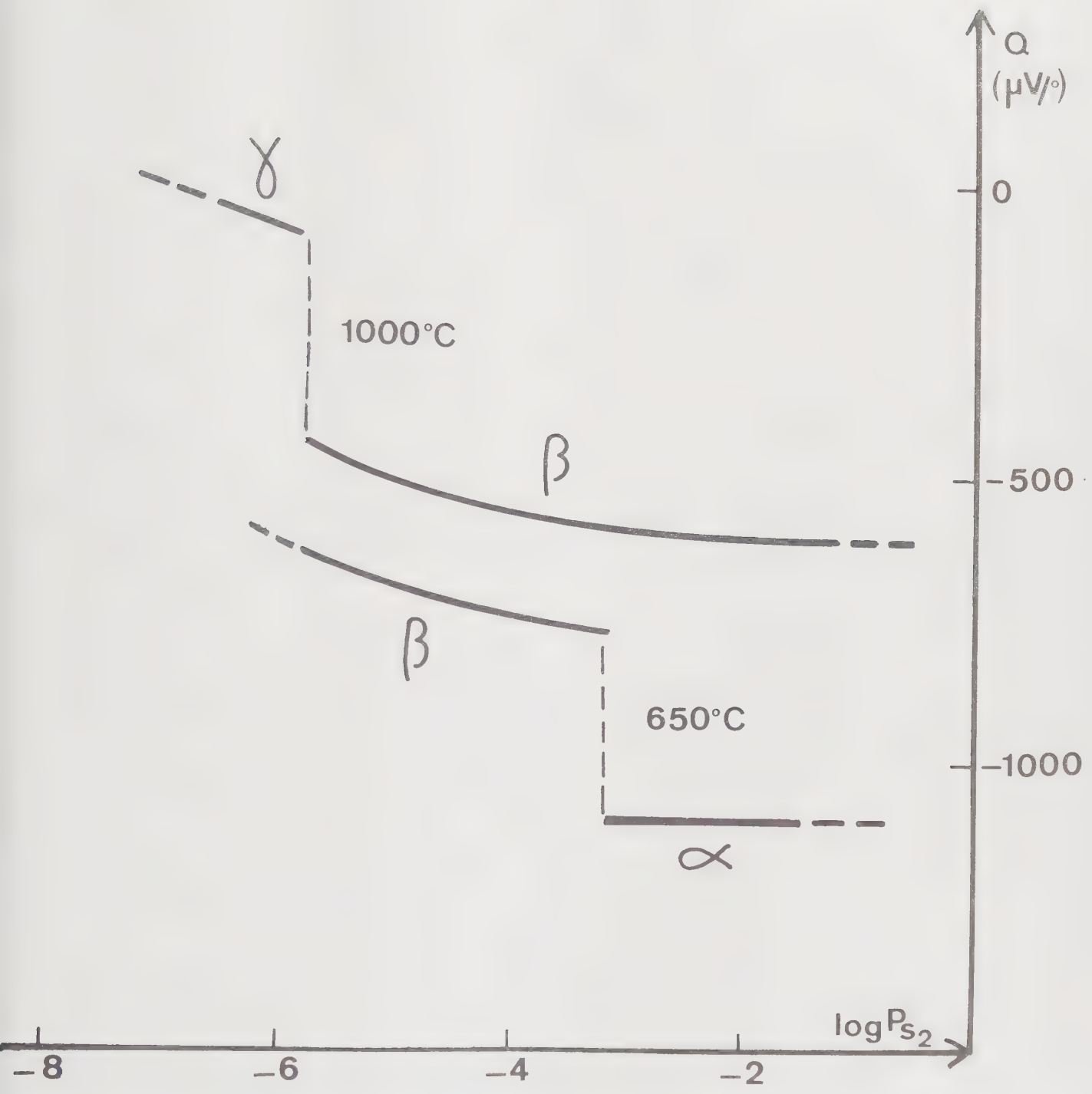


Figure 12 : Variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre à 650 et 1000°C.

C H A P I T R E C

Systeme Hafnium - Soufre

Les sulfures d'hafnium étudiés jusqu'à présent ont été préparés par la technique de réactions à l'état solide des deux éléments placés en tubes scellés, ou par action d'hydrogène sulfuré ou de disulfure de carbone sur l'oxyde.

Différentes phases ont été ainsi étudiées : HfS_3 , HfS_2 , Hf_3S_4 , Hf_3S_2 et Hf_2S (12, 13, 16, 17, 19, 20).

Elles n'ont pas fait l'objet d'études à haute température à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression de soufre.

Nous avons réalisé l'étude du système hafnium-soufre par les méthodes déjà exposées ; le métal que nous avons utilisé contenait, comme principales impuretés, du zirconium (4,5 %), du fer (1800 ppm), de la silice (1200 ppm) de l'aluminium (500 ppm), du chrome (400 ppm), du titane (300 ppm).

Dans le domaine de températures et de pressions de soufre réalisables dans nos expériences, un seul sulfure, de couleur rougeâtre, HfS_2 non-stoechiométrique, est stable.

HfS_2 est de structure hexagonale, de paramètres $a = 3,653 \text{ \AA}$, $c = 5,837 \text{ \AA}$ (cf. Annexe I).

I - Propriétés électriques

I_A CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Nous avons étudié les variations isothermes de la conductivité électrique de 600°C à 1000°C en fonction de la pression partielle de soufre (fig. 13) ;

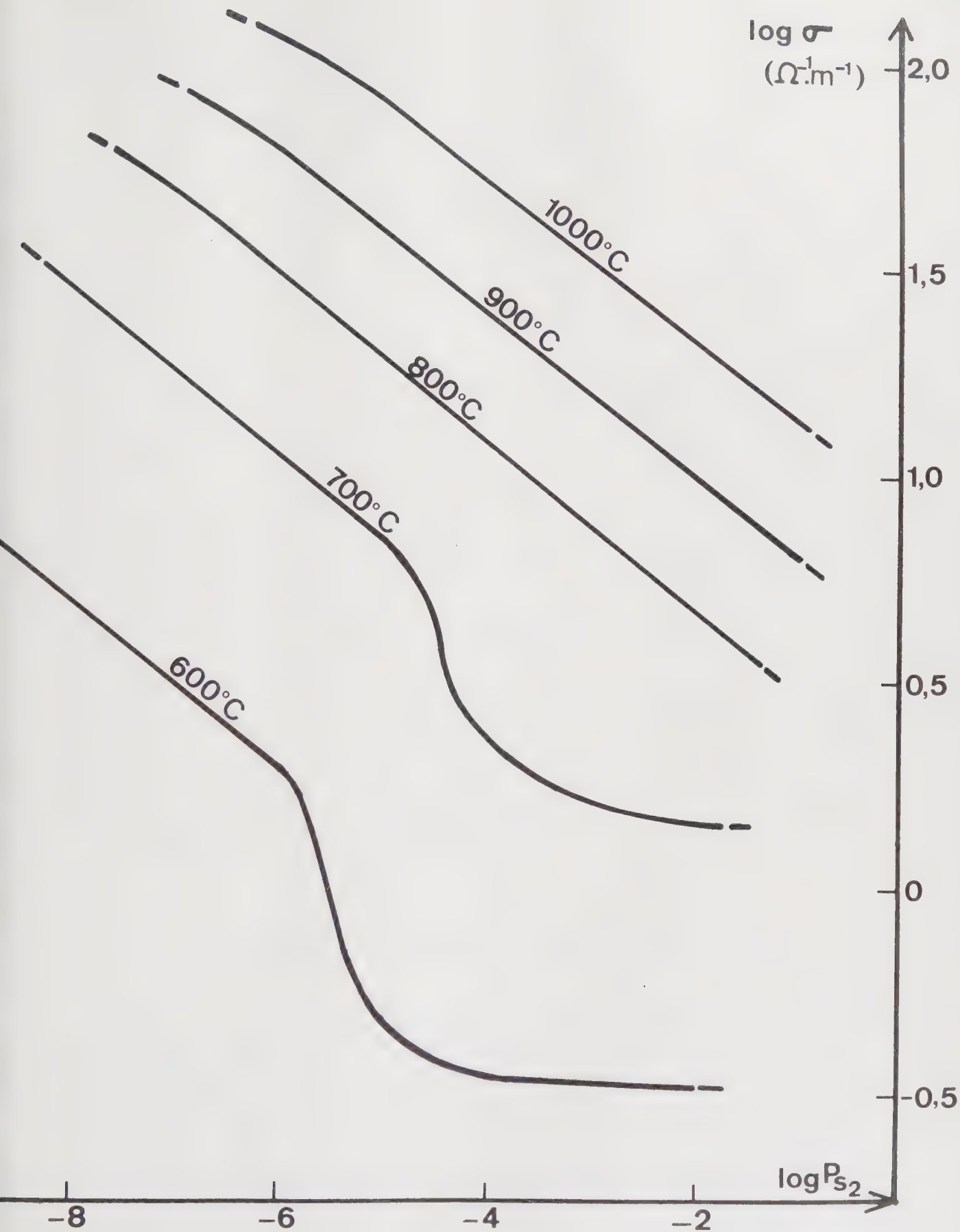


Figure 13 : Variations isothermes de la conductivité électrique de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre entre 600 et 1000°C

HfS_2 est un semi-conducteur de type n ; les parties rectilignes des isothermes à 600 et 700°C ainsi que les isothermes à 800, 900 et 1 000°C sont des droites parallèles, la conductivité suivant alors une loi du type :

$$\sigma \propto P_{\text{S}_2}^{1/m}$$

$$\text{avec} \quad -\frac{1}{5} < \frac{1}{m} < -\frac{1}{5,3}$$

Les isothermes de la conductivité à 600 et 700°C présentent une brusque diminution qui atteint un palier dans l'échelle des pressions de soufre croissantes. Ce phénomène ne correspond pas à un changement de phase ; son explication nous sera fournie par l'étude de la composition chimique : dans ce domaine de températures et de pressions de soufre ($P_{\text{S}_2} > 10^{-3}$ atm à 700°C, $P_{\text{S}_2} > 10^{-4,50}$ atm. à 600°C) la phase " HfS_2 " atteint la composition stoechiométrique.

HfS_2 est un semi-conducteur, dont la conductivité, à pression de soufre constante, vérifie la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/kT)$, avec un coefficient de température $\epsilon = 1$ eV ; nous verrons que ce coefficient ϵ dépend essentiellement ici de la variation de l'écart à la stoechiométrie en fonction de la température, à pression de soufre constante.

I_B DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS

La connaissance des lois de variations isothermes de la conductivité en fonction de la pression de soufre permet de déterminer la nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie.

En effet, en se basant sur la théorie des électrons libres dans les métaux et semi-conducteurs établie par SEITZ (²¹), et sur les considérations thermodynamiques de WAGNER et SCHOTTKY (^{22, 23}), HOGARTH (²⁴), puis KRÖGER et VINK (²⁵) ont montré que

la conductivité électrique d'un composé non stoechiométrique $M_{\alpha}X_{\beta}$ en équilibre thermodynamique avec la pression de vapeur P_{X_2} , suit une loi du type :

$$\sigma \propto P_{X_2}^{1/m}$$

Le coefficient $\frac{1}{m}$ dépendant de la nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie (cf. Annexe II).

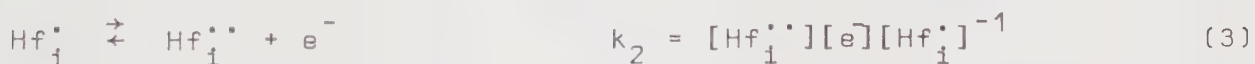
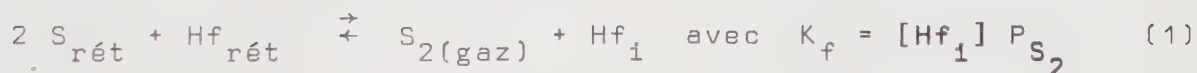
Dans le cas de HfS_2 , semi-conducteur de type n, deux types de défauts sont à envisager :

- 1) présence de métal interstitiel
- 2) formation de lacunes en soufre.

Etudions chacun de ces deux cas :

1) Métal interstitiel

La présence de métal interstitiel correspond aux équilibres :



Hf_i , $Hf_i^{\bullet}$, $Hf_i^{\bullet\bullet}$, $Hf_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $Hf_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ sont des atomes d'hafnium interstitiels respectivement 0, 1, 2, 3 ou 4 fois ionisés, et e^{-} un électron de conduction.

Nous avons la relation :

$$[e^-] = [Hf_i^{\bullet}] + 2 [Hf_i^{\bullet\bullet}] + 3 [Hf_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4 [Hf_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \quad (6)$$

Des relations (1) à (5), nous déduisons :

$$Hf_i^{\bullet} = k_f k_1 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-1}$$

$$Hf_i^{\bullet\bullet} = k_f k_1 k_2 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-2}$$

$$Hf_i^{\bullet\bullet\bullet} = k_f k_1 k_2 k_3 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-3}$$

$$Hf_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} = k_f k_1 k_2 k_3 k_4 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-4}$$

La relation (6) s'écrit alors :

$$[e^-] = k_f k_1 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-1} + 2 k_f k_1 k_2 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-2} + 3 k_f k_1 k_2 k_3 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-3} + 4 k_f k_1 k_2 k_3 k_4 P_{S_2}^{-1} [e^-]^{-4}$$

Considérons les cas limites où un seul type d'éléments interstitiels est prédominant :

a) Dans le cas où $Hf_i^{\bullet}$ ou $Hf_i^{\bullet}$ sont prédominants :

$$[e^-] \text{ varie comme } Hf_i^{\bullet} \quad \text{d'où} \quad [e^-] = (k_f k_1)^{1/2} P_{S_2}^{-1/2}$$

b) si $Hf_i^{\bullet\bullet}$ est prédominant :

$$[e^-] = [2k_f k_1 k_2]^{1/3} P_{S_2}^{-1/3}$$

c) si $Hf_i^{\bullet\bullet\bullet}$ est prédominant

$$[e^-] = [3 k_f k_1 k_2 k_3]^{1/4} P_{S_2}^{-1/4}$$

d) si $Hf_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ est prédominant

$$[e^-] = [4 k_f k_1 k_2 k_3 k_4]^{1/5} P_{S_2}^{-1/5}$$

La conductivité étant proportionnelle à la concentration $[e^-]$, nous obtenons la relation :

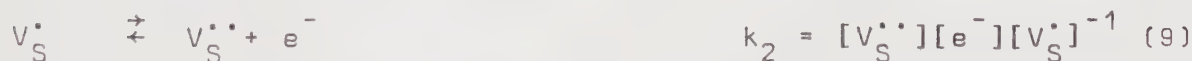
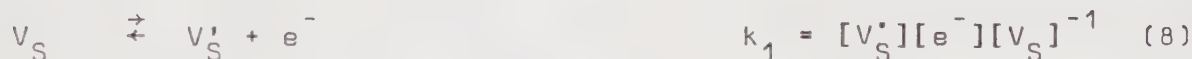
$$\sigma \propto P_{S_2}^{1/m} \quad \text{avec } \frac{1}{m} \text{ variant de } -\frac{1}{2} \text{ à } -\frac{1}{5} \text{ suivant}$$

le degré d'ionisation du métal interstitiel.

Le coefficient $\frac{1}{m}$ obtenu expérimentalement est supérieur à $-\frac{1}{5}$: l'hypothèse d'hafnium interstitiel ne doit donc pas être retenue ici.

2) Formation de lacunes en soufre

La création de ce défaut est représentée par les équilibres suivants :



V_S , $V_S^{\bullet}$, $V_S^{\bullet\bullet}$ sont des lacunes en soufre ayant piégé respectivement 2, 1 et 0 électrons dans leur champ ; e^- est un électron de conduction.

Nous avons la relation : $[e^-] = [V_S^{\bullet}] + 2 [V_S^{\bullet\bullet}]$

Les relations (7) à (9) permettent d'écrire :

$$V_S = k_f P_{S_2}^{-1/2}$$

$$V_S^{\bullet} = k_f k_1 P_{S_2}^{-1/2} [e^-]^{-1}$$

$$V_S^{\bullet\bullet} = k_f k_1 k_2 P_{S_2}^{-1/2} [e^-]^{-2}$$

La relation (10) s'écrit alors :

$$[e^-] = k_f k_1 P_{S_2}^{-1/2} [e^-]^{-1} + 2 k_f k_1 k_2 P_{S_2}^{-1/2} [e^-]^{-2}$$

Etudions les cas où un type de défauts est prédominant :

a) si V_S ou V_S^* sont prédominants :

$$[e^-] \text{ varie comme } V_S^* \quad \text{d'où} \quad [e^-] = (k_f k_1)^{1/2} P_{S_2}^{-1/4}$$

b) si V_S^{**} est prédominant :

$$[e^-] \text{ varie comme } V_S^{**} \quad \text{d'où} \quad [e^-] = (2 k_f k_1 k_2)^{1/3} P_{S_2}^{-1/6}$$

La conductivité suit, dans cette hypothèse, une loi du type :

$$\sigma \propto P_{S_2}^{1/m} \quad \text{avec } \frac{1}{m} \text{ égal à } -\frac{1}{4} \text{ ou } -\frac{1}{6} \text{ suivant le degré d'ionisation des lacunes.}$$

Le coefficient $\frac{1}{m}$ obtenu expérimentalement $(-\frac{1}{5} < \frac{1}{m} < -\frac{1}{5,3})$ est compris entre les deux valeurs limites $-\frac{1}{4}$ et $-\frac{1}{6}$: nous en concluons donc que les défauts responsables de la non-stoechiométrie sont constitués à la fois par des lacunes en soufre 0, 1 et 2 fois ionisées.

Ce sulfure est donc représenté par la formule HfS_{2-x} .

I_C COEFFICIENT DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique sont représentées (fig. 14) en fonction de la pression de soufre à 1000 et 600°C.

Le coefficient de pouvoir thermoélectrique est négatif et élevé ; ses variations sont faibles, toutefois, à 600°C, nous observons une variation plus importante dans

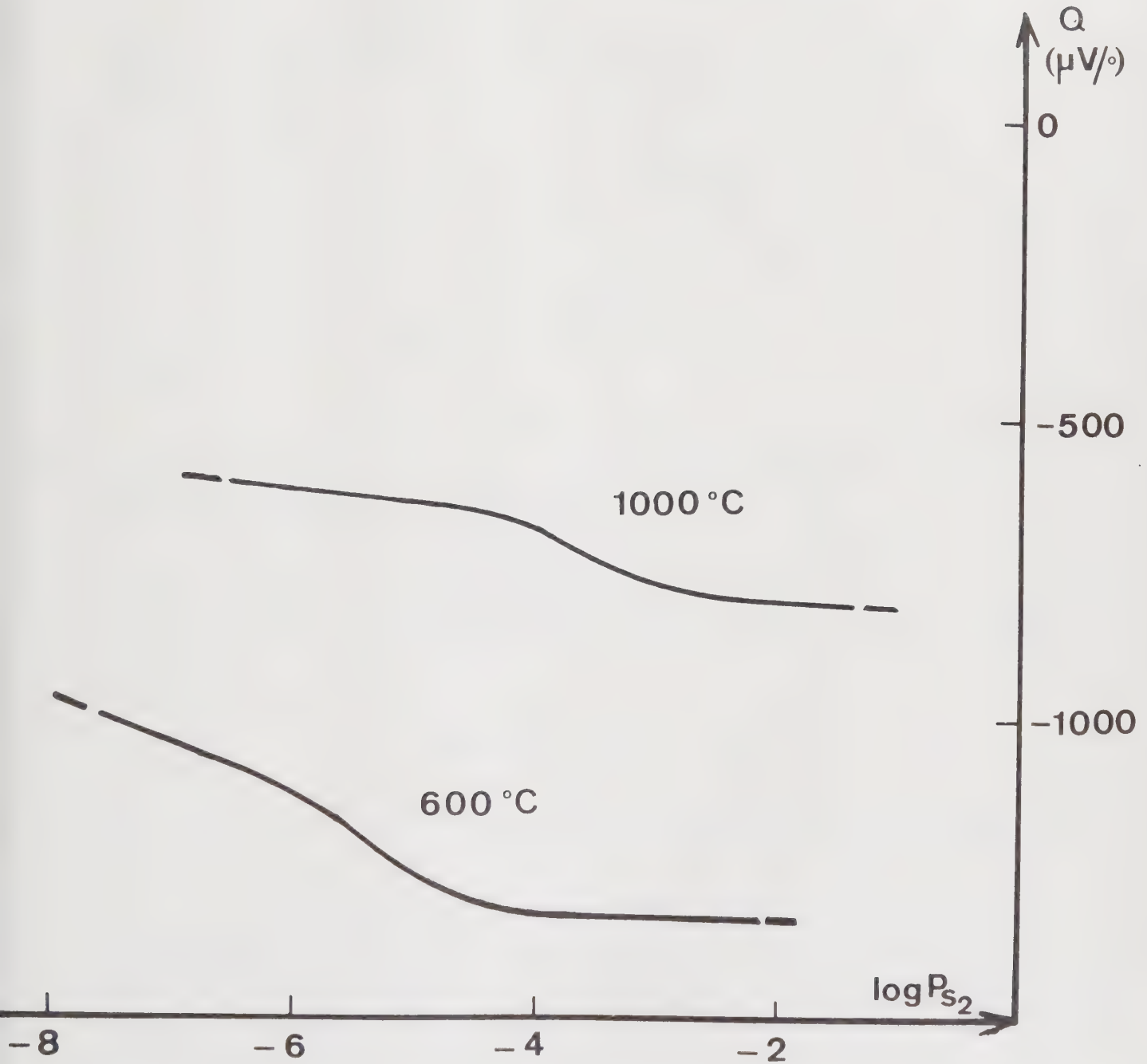


Figure 14 : Variations du coefficient de pouvoir thermoélectrique de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre à 600 et 1000 °C.

la zone de pressions de soufre comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} atm., qui correspond au passage à la stoechiométrie.

II - Variations de l'écart à la stoechiométrie

Les variations de la composition chimique du sulfure HfS_{2-x} ont été mesurées directement à haute température de façon continue par une étude en thermobalance.

Ces variations sont représentées à 1000 et 700°C en fonction de la pression partielle de soufre (fig. 15).

La composition stoechiométrique est atteinte à 700°C pour des pressions de soufre supérieures à 10^{-3} atm.

Dans le domaine de pressions de soufre que nous pouvons réaliser, les variations de la composition chimique restent faibles.

La composition minimale que nous avons obtenue correspond à la formule $\text{HfS}_{1,990}$; nous l'avons atteinte à 1000°C, pour une pression de soufre égale à $10^{-6,40}$ atm.

L'écart à la stoechiométrie x est une fonction linéaire de la pression de soufre; en effet, les courbes $\log x = f(\log P_{\text{S}_2})$ tracées à 1000 et 700°C sont des droites (pour $x \neq 0$) vérifiant la loi :

$$\log x = \frac{1}{m} \log P_{\text{S}_2} + \text{Cte} \quad (\text{fig. 16})$$

avec $-\frac{1}{5} < \frac{1}{m} < -\frac{1}{5,5}$, la constante dépendant de la température.

Le coefficient $\frac{1}{m}$ obtenu par l'étude de la non-stoechiométrie est égal, dans le domaine de l'incertitude expérimentale, à celui obtenu par l'étude de la conductivité; la théorie de KRÖGER et VINK (cf. Annexe II) montre que, dans ce cas, l'hypothèse de lacunes en soufre neutres ne doit pas être retenue (dans cette hypothèse, x varie proportionnellement à $P_{\text{S}_2}^{-1/2}$). Ceci nous permet de préciser que les défauts responsables de la non-stoechiométrie sont essentiellement des lacunes en soufre une fois et deux fois ionisées.

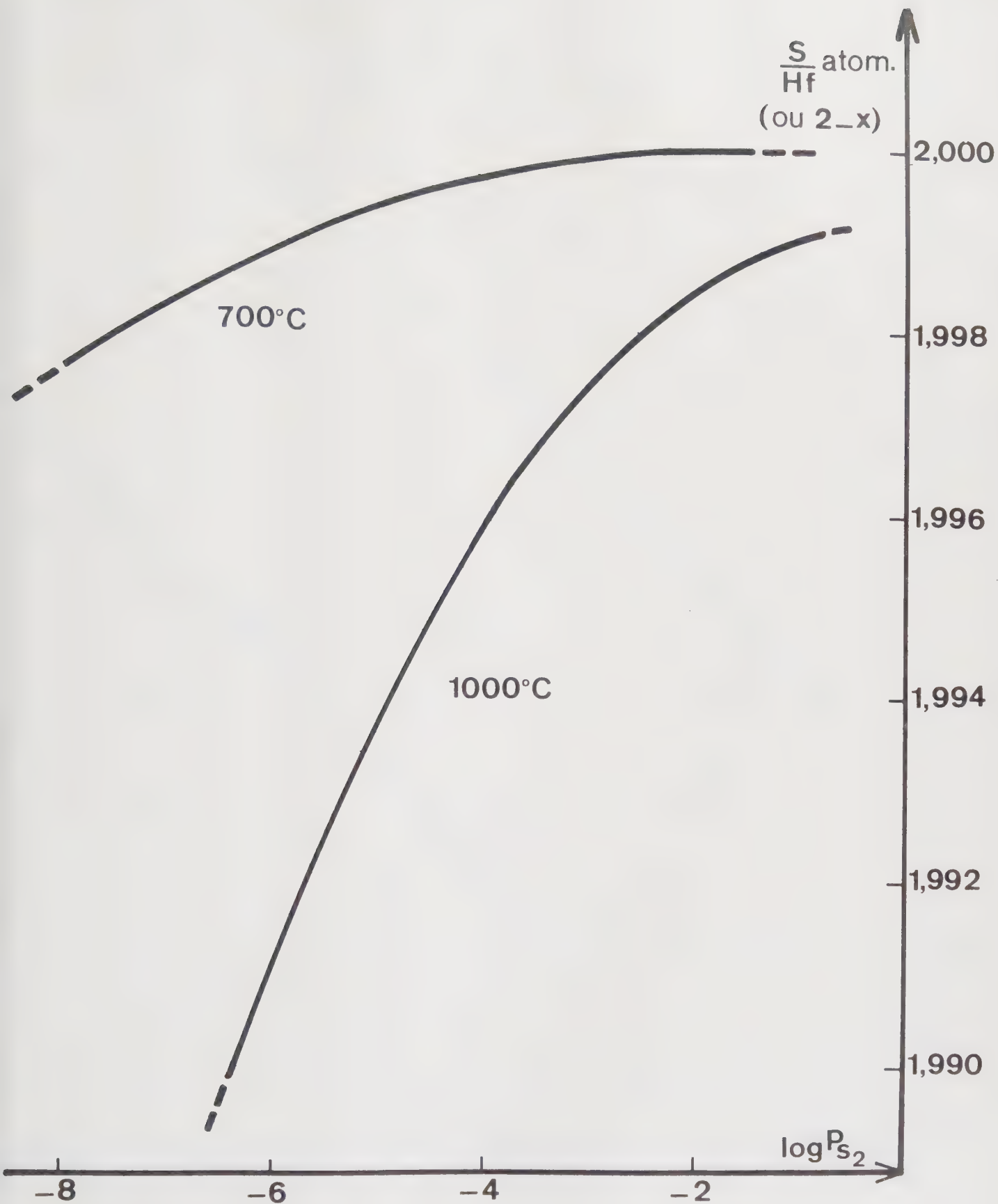


Figure 15 : Variations de la composition chimique de HfS_{2-x} à 700 et 1000°C en fonction de la pression de soufre.

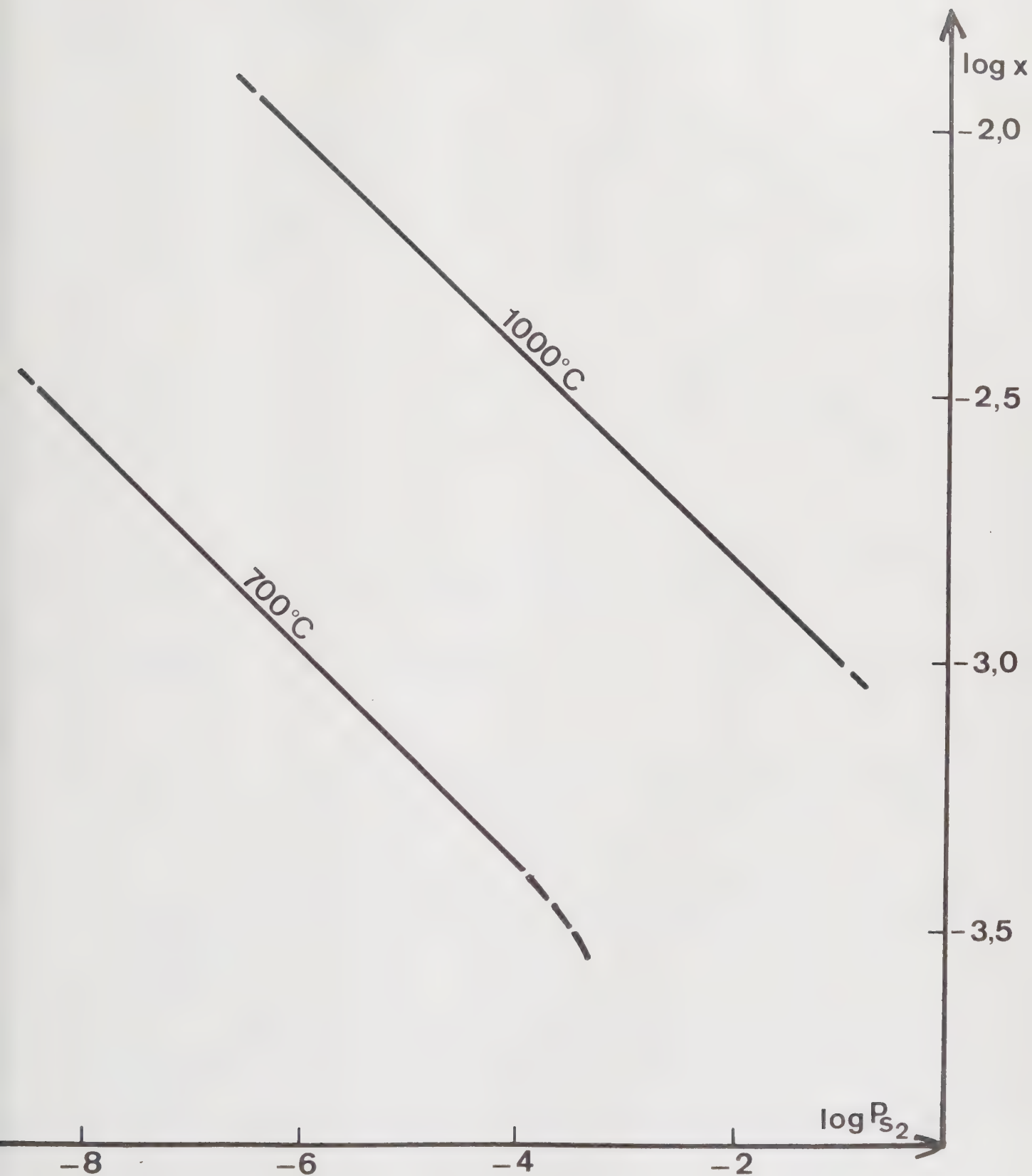


Figure 16 : Variations à 700 et 1000°C de l'écart à la stoechiométrie x de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre.

Nous avons étudié les variations de la conductivité en fonction de l'écart à la stoechiométrie x à 700 et 1000°C (fig. 17).

Une loi du type $\sigma = kx$ est pratiquement vérifiée : la conductivité est donc essentiellement fonction de l'écart à la stoechiométrie. Une loi de ce type a déjà été établie pour les composés $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ⁽²⁶⁾, Co_{1-x}O ⁽²⁶⁾, $\text{Cr}_{2+x}\text{S}_3$ ⁽²⁷⁾, Mn_{1-x}S ⁽²⁷⁾, Cu_{2-x}S ⁽²⁸⁾, UO_{2+x} ⁽²⁹⁾.

Le coefficient k , obtenu ici, est indépendant de la température ; l'énergie d'activation de conduction ΔH_σ , déterminée par les variations de la conductivité en fonction de la température, à composition constante : $\sigma_T = \sigma_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_\sigma}{kT} \right)$ est donc très faible ($\Delta H_\sigma \ll kT$).

La variation de la mobilité des porteurs de charge est négligeable devant la variation de l'écart à la stoechiométrie, c'est-à-dire du nombre de porteurs de charge.

REMARQUE : *sur l'influence du zirconium contenu dans l'hafnium*

L'hafnium dont nous disposions contenait 4,5 % de zirconium, et il nous a été impossible de nous procurer de l'hafnium de meilleure pureté.

Cependant, les résultats obtenus avec ce produit relativement impur montrent que les systèmes Zr/S et Hf/S sont très différents dans le même domaine de températures et de pressions de soufre.

Dans le cas de Zr/S, trois sulfures sont apparus, tandis que pour le système Hf/S, seule la phase HfS_{2-x} est stable.

Les phases ZrS_{2-x} et HfS_{2-x} ont également des propriétés qui diffèrent notablement : pour ZrS_{2-x} , l'écart à la stoechiométrie est important et la composition stoechiométrique

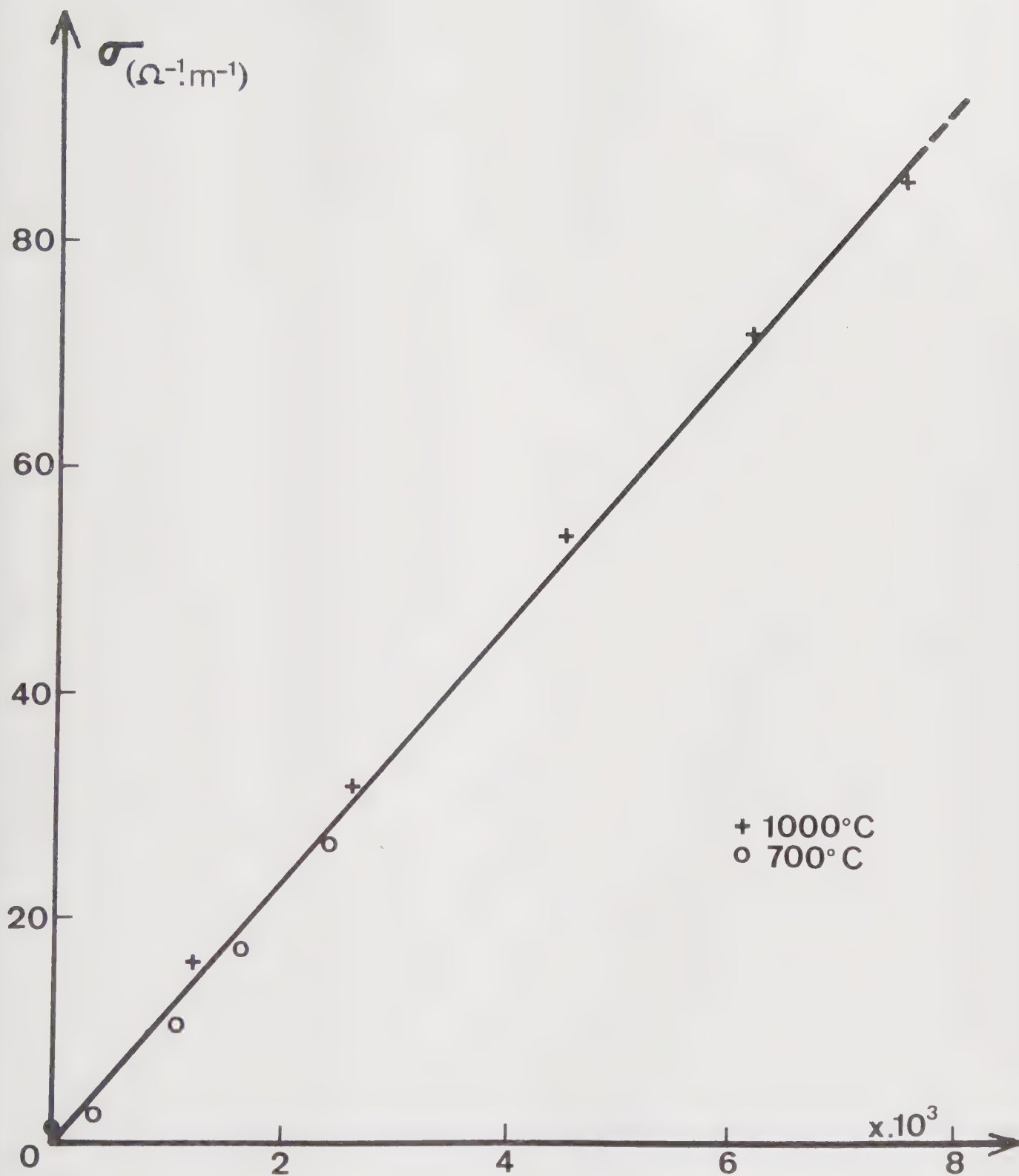


Figure 17 : Variations de la conductivité électrique en fonction de l'écart à la stoechiométrie x de HfS_{2-x} .

n'est pas atteinte ; pour HfS_{2-x} , le composé stoechiométrique est obtenu, et l'écart à la stoechiométrie est faible ; les propriétés électriques sont également bien distinctes : en particulier, pour HfS_{2-x} , le mécanisme de conduction peut être expliqué par la théorie de KRÖGER et VINK.

L'ensemble de ces résultats montre que la proportion de zirconium contenue dans l'hafnium n'a pas une influence notable sur les propriétés de la phase HfS_{2-x} totalement exempte de zirconium.

C O N C L U S I O N S

L'étude des systèmes zirconium-soufre et hafnium-soufre a été réalisée à haute température à l'équilibre thermodynamique, en utilisant la méthode de réalisation de pressions partielles de soufre, mise au point au laboratoire par LE BRUSQ et DELMAIRE.

Cette méthode a dû être améliorée pour étudier ces deux systèmes, car ils se sont révélés très oxydables : il a été nécessaire de purifier les gaz vecteurs, et de limiter l'effet de la porosité des réfractaires.

Pour le système zirconium-soufre, trois phases sont apparues dans le domaine de températures et de pressions de soufre réalisables dans nos expériences : la phase ZrS_3 pratiquement stoechiométrique, la phase ZrS_{2-x} , et une phase inférieure à large domaine de non-stoechiométrie.

Nous avons déterminé les domaines de stabilité de chacune de ces phases, ainsi que les équilibres correspondants en établissant les lois de variations des pressions de soufre d'équilibre.

Nous en avons déduit les grandeurs thermodynamiques relatives à ces équilibres.

Nous avons étudié les variations de composition chimique de ces trois sulfures et déterminé la nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie de la phase inférieure.

Enfin, nous avons mesuré les variations isothermes de la conductivité électrique et du coefficient de pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression de soufre.

Pour le système hafnium-soufre, une seule phase est apparue dans notre domaine d'étude : le sulfure HfS_{2-x} .

L'étude des variations isothermes de la conductivité en fonction de la pression de soufre nous a permis de connaître le mécanisme de conduction, grâce à la théorie de KRÖGER et VINK, et d'en déduire la nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie.

Les variations de la composition chimique ont pu être établies par une étude en thermobalance ; nous avons ainsi déterminé les variations de l'écart à la stoechiométrie en fonction de la pression de soufre.

Enfin, nous avons relié la conductivité à l'écart à la stoechiométrie en montrant qu'une loi du type $\sigma = k \times x$ est vérifiée.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau ci-après.

PHASE	Zr S ₃ (α)	ZrS _{2-x} (β)	ZrS _y (γ)	HfS _{2-x}
Structure	monoclinique a = 5,123 Å b = 3,627 Å c = 8,986 Å β = 97,15°	hexagonale a = 3,660 Å c = 5,825 Å	cubique a = 10,25 Å	hexagonale a = 3,635 Å c = 5,837 Å
non stoechiométrie	pratiquement stoechiométrique	0,02 ≤ x ≤ 0,045 lacunes en soufre	1,25 ≤ y ≤ 1,82 lacunes en soufre et en zirconium	0 ≤ x ≤ 0,01 lacunes en soufre
conductivité	faible et indépendante de la P _{S₂} σ = 0,22 (Ωm) ⁻¹ à 800°C dans H ₂ S (P _{S₂} = 10 ⁻² , 10 ⁻¹ atm)	type n 600° < T < 950° σ ∝ P _{S₂} ^{1/m} $\frac{1}{m} = -\frac{1}{8,2}$ à 600° ; $\frac{1}{m} = -\frac{1}{9,5}$ à 950°C T > 1000°C ρ = k log P _{S₂} + Cte mécanisme de conduction complexe σ = 34 (Ωm) ⁻¹ à 1000°C dans H ₂ S ; (P _{S₂} = 10 ^{-1,05} atm)	type n faible proche d'une conduction métallique σ = 440 (Ωm) ⁻¹ à 1000°C P _{S₂} = 10 ⁻⁶ atm.	type n : σ ∝ P _{S₂} ^{1/m} $-\frac{1}{5} < \frac{1}{m} < -\frac{1}{5,3}$ conduction par lacunes en soufre 1 et 2 fois ionisées σ = 14 (Ωm) ⁻¹ à 1000°C dans H ₂ S ; (P _{S₂} = 10 ^{-1,05} atm)
coefficient de pouvoir thermoélectrique (μ V/°)	- 1100	- 600	- 60	- 700
coefficient de température ε (eV)	ε = 0,15	0,53 ≤ ε ≤ 0,58	ε ≈ 0,04	ε = 1
équation d'équilibre	α ≠ β $\log P_{S_2} = -\frac{25600}{T} + 24,5$	β ≠ γ $\log P_{S_2} = -\frac{18700}{T} + 8,8$		

valeur moyenne à 1000° C
 valeur moyenne à 1000° C
 valeur moyenne à 1000° C

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) T. ROSENQUIST, *J. Iron. Steel. Inst.*, 176, p. 37 (1954)
- (²) M. LAFFITTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 1 211 (1959)
- (³) H. RAU, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, p. 903 (1967)
- (⁴) E.T. TURKDOGAN, *Trans. A. I. M. E.*, 242, p. 1 665 (1968)
- (⁵) H.I. KAPLAN et W.L. WORREL, "The chemistry of extendend defects in non-metallic solids", p. 561 par LE ROY EYRING et M. O'KEEFFE, North-Holland Publish. Co., Amsterdam, London (1970)
- (⁶) H. LE BRUSQ, J.P. DELMAIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 879 (1972)
- (⁷) J.F. ELLIOT et M. GLEISER, "Thermochemistry for steelmaking", Vol. 1, Addison-Wesley Publish. Co. Inc., Reading Massachusetts, U.S.A., London, England (1960)
- (⁸) H. LE BRUSQ, J.P. DELMAIRE et F. MARION, *C.R. Acad. Sc. Paris, C*, 272, p. 1 034 (1971)
- (⁹) J. RASNEUR et F. MARION, *C.R. Acad. Sc. Paris, C*, 281, p. 301 (1975)
- (¹⁰) M. PICON, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 53, 1933, p. 1 269
- (¹¹) M. PICON, *C.R. Acad. Sc. Paris, C*, 196, p. 2 003 (1933) et 197, p. 151 (1933)
- (¹²) KAMINSKI, PROKOF'EVA, PHYGUNOV et GALITSKI, *Porosh. met.*, 7, p. 6 (1973)
- (¹³) J. SODY et J.F. ELLIOTT, *Met. trans.*, 2, p. 903 (1971)
- (¹⁴) H. VON HAHN, B. HARDER, U. MUTSCHKE et P. NESS, *Z. Anorg. Chem.*, 292, p. 82 (1957)
- (¹⁵) E.F. STROTZER, W. BILTZ et K. MEISEL, *Z. Anorg. Chem.*, 242, p. 249 (1939)
- (¹⁶) F.K. McTAGGART et A.D. WADSLEY, *Aust. J. Chem.*, p. 445 (1958)
- (¹⁷) K. STOCKS, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Z. Anorg. Chem.*, 374, p. 318, (1970)

- (¹⁸) A. GLEIZES, Y. JEANNIN, N. MAIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,
p. 1317, (1974)
- (¹⁹) L.E. CONROY et KYU CHANG PARK, *Inorg. Chem.*, 7, p. 459,
(1968)
- (²⁰) H.F. FRANZEN, J. SMEGGIL et B.R. CONARD, *Mat. Res. Bull.*,
2, p. 1087, (1967)
- (²¹) F. SEITZ, "The modern Theory of Solids" Mc Graw Hill Co.,
New-York (1940)
- (²²) C. WAGNER et W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.*, B, 11, p. 163
(1930)
- (²³) C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, B, 22, p. 195, (1933)
- (²⁴) C.A. HOGARTH, *Phil. Mag.*, 39, p. 260 (1948)
- (²⁵) F.A. KRÖGER et H.J. VINK, *Solid State Physics*, par F. SEITZ
et D. TURNBULL, 3, p. 307, Academic Press, New-York (1956).
- (²⁶) H. LE BRUSQ et J.P. DELMAIRE, *Rev. Int. Htes Temp. et
Réfract.*, 10, 1973, p. 15
- (²⁷) H. LE BRUSQ, J.P. DELMAIRE et F. MARION, *C.R. Acad. Sc.
Paris, C*, 272, p. 1034 (1971)
- (²⁸) J.P. DELMAIRE, H. LE BRUSQ, A. DUQUESNOY et F. MARION,
C.R. Acad. Sc. Paris, C 270, p. 1411 (1970)
- (²⁹) A. DUQUESNOY et F. MARION, *C.R. Acad. Sc. Paris, C* 258
p. 4072 (1964).

A N N E X E I

Les différentes phases rencontrées lors de cette étude ont été identifiées par analyse radiocristallographique d'échantillons trempés, préparés par sulfuration du métal à haute température, sous une pression de soufre déterminée.

Système Zirconium-Soufre

ZrS_3 : monoclinique : $a = 5,123 \text{ \AA}$; $b = 3,627 \text{ \AA}$; $c = 8,986 \text{ \AA}$
 $\beta = 97,15^\circ$

(d(Å))	(I/I ₁)	(h k l)	(d(Å))	(I/I ₁)	(h k l)
(8,93)	(50)	(0 0 1)	(2,366)	(20)	(2 0 1)
(5,09)	(10)	(1 0 0)	(2,332)	(20)	(2 0 2)
(4,68)	(20)	(1 0 1)	(2,298)	(20)	(0 1 3)
(4,46)	(20)	(0 0 2)	(2,080)	(50)	(2 1 0)
(4,20)	(20)	(1 0 1)	(2,075)	(50)	(2 1 1)
(3,36)	(20)	(0 1 1)	(1,982)	(50)	(2 1 2)
(2,953)	(20)	(1 1 0)	(1,966)	(50)	(2 1 2)
(2,812)	(100)	(0 1 2)	(1,898)	(20)	(0 1 4)
(2,542)	(20)	(2 0 0)	(1,813)	(80)	(0 2 0)
(2,531)	(20)	(2 0 1)			

ZrS_{2-x} : hexagonal, type CdI₂ ; a = 3,660 Å
c = 5,825 Å

d(Å)	I/I ₁	h k l	d(Å)	I/I ₁	h k l
5,80	70	0 0 1	1,655	11	1 0 3
3,16	25	1 0 0	1,583	3	2 0 0
2,91	3	0 0 2	1,528	13	2 0 1
2,78	100	1 0 1	1,456	3	0 0 4
2,14	45	1 0 2	1,391	9	2 0 2
1,941	3	0 0 3	1,332	3	1 1 3
1,828	35	1 1 0	1,228	3	2 0 3
1,744	17	1 1 1			

Phase inférieure ZrSy : cubique type NaCl ; a = 10,25 Å

d(Å)	I/I ₁	h k l	d(Å)	I/I ₁	h k l
3,081	30	3 1 1	1,724	50	5 3 1
2,948	10	2 2 2	1,542	50	6 2 2
2,555	90	4 0 0	1,478	90	4 4 4
2,355	40	3 3 1	1,434	50	551,711
1,975	40	333,511	1,334	50	553,731
1,811	100	4 4 0	1,281	80	8 0 0

Système Hafnium-Soufre

HfS_{2-x} : hexagonal type CdI₂ ; a = 3,653 Å c = 5,837 Å

{ d(Å) : I/I ₁ : h k l :: d(Å) : I/I ₁ : h k l }
{ ----- : ----- : ----- :: ----- : ----- : ----- }
{ 5,80 : 60 : 0 0 1 :: 1,66 : 30 : 1 0 3 }
{ : : : :: : : : }
{ 3,16 : 50 : 1 0 0 :: 1,58 : 30 : 2 0 0 }
{ : : : :: : : : }
{ 2,92 : 10 : 0 0 2 :: 1,55 : 10 : 1 1 2 }
{ : : : :: : : : }
{ 2,77 : 100 : 1 0 1 :: 1,52 : 50 : 2 0 1 }
{ : : : :: : : : }
{ 2,14 : 80 : 1 0 2 :: 1,46 : 10 : 0 0 4 }
{ : : : :: : : : }
{ 1,95 : 10 : 0 0 3 :: 1,39 : 30 : 2 0 2 }
{ : : : :: : : : }
{ 1,82 : 80 : 1 1 0 :: 1,33 : 30 : 1 1 3 }
{ : : : :: : : : }
{ 1,74 : 60 : 1 1 1 :: 1,22 : 10 : 2 0 3 }
{ : : : :: : : : }

A N N E X E I I

APPLICATION DE LA THEORIE DE KROGER et VINK AUX CHALCOGENURES METALLIQUES

-0-

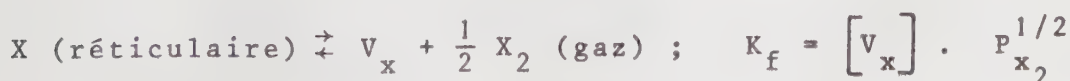
Dans un chalcogénure métallique MX peuvent apparaître quatre sortes de défauts :

- lacune en chalcogène V_x
- chalcogène interstitiel X_i
- lacune métallique V_M
- métal interstitiel M_i

Si la charge de chaque atome dans un cristal purement ionique est bien définie, il n'en est pas de même dans les autres cristaux. Aussi, dans la théorie de F.A. KROGER et H.J. VINK, seule la charge effective du défaut est mentionnée : le chalcogène et le métal en position et au degré d'oxydation normaux dans le réseau sont pris comme référence et ont par définition une charge effective nulle.

I - LACUNE EN CHALCOGENE V_x (type n)

La création de ce défaut peut être décrite par les équilibres suivants :



$$V_x \rightleftharpoons V_x^\bullet + e^- ; \quad K_1 = [e^-] [V_x^\bullet] [V_x]^{-1}$$

$$V_x^\bullet \rightleftharpoons V_x^{\bullet\bullet} + e^- ; \quad K_2 = [e^-] [V_x^{\bullet\bullet}] [V_x^\bullet]^{-1}$$

X (réticulaire) est un ion chalcogène en position normale dans le réseau cristallin ; V_x , $V_x^\bullet$ et $V_x^{\bullet\bullet}$ sont des lacunes en chalcogène qui ont piégé 2, 1 et 0 électrons dans leur champ, e^- est un électron de conduction.

$$[e^-] = 2 [V_x^{\bullet\bullet}] + [V_x^\bullet]$$

et x, écart à la stoechiométrie dans la formule MX_{1-x} est donné par :

$$x = [V_x] + [V_x^\bullet] + [V_x^{\bullet\bullet}]$$

$$\text{comme } [V_x] = K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-1}$$

$$\text{et } [V_x^{\bullet\bullet}] = K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-2},$$

$$[e^-]^3 = K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-] + 2 K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2}$$

$$\text{et } x = K_f P_{x_2}^{-1/2} + K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-1} + K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-2}$$

Seuls les cas limites où une seule sorte de lacune prédomine sont simples à résoudre :

$$\text{a) Si } [V_x] \gg [V_x^\bullet] \gg [V_x^{\bullet\bullet}] :$$

$$[e^-] \text{ variera comme } [V_x^\bullet] \text{ et } x \text{ comme } [V_x]$$

$$\text{soit } : [e^-] = (K_f K_1)^{1/2} \cdot P_{x_2}^{-1/4}$$

$$\text{et } x = K_f P_{x_2}^{-1/2}$$

La conductivité électrique et l'écart à la stoechiométrie varient de façon différente en fonction de P_{x_2} .

$$\text{b) Si } [V_x^\bullet] \gg [V_x^{\bullet\bullet}] \text{ et } [V_x^\bullet] \gg [V_x] :$$

$$\text{c'est-à-dire : } X (\text{rét.}) \rightleftharpoons V_x^\bullet + e^- + 1/2 X_2,$$

$$\text{alors : } x = [e^-] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{-1/4}$$

$$\text{c) Si } [V_x^{\bullet\bullet}] \gg [V_x^\bullet] \text{ et } [V_x^{\bullet\bullet}] \gg [V_x] :$$

$$\text{soit : } X (\text{rét.}) \rightleftharpoons V_x^{\bullet\bullet} + 2 e^- + 1/2 X_2$$

$$[e^-] = (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{-1/6}$$

$$x = 1/2 (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{-1/6}$$

II - CHALCOGENE INTERSTITIEL X_i (type p)

La formation de ce défaut peut être décrite par les équilibres suivants :

$$1/2 X_2 (\text{gaz}) \rightleftharpoons X_i ; \quad K_f = [X_i] \cdot P_{x_2}^{-1/2}$$

$$X_i \rightleftharpoons X_i' + e^+ ; \quad K_1 = [X_i'] [e^+] [X_i]^{-1}$$

$$X_i' \rightleftharpoons X_i'' + e^+ ; \quad K_2 = [X_i''] [e^+] [X_i']^{-1}$$

X_i , X_i' et X_i'' sont des atomes de chalcogène interstitiels 0, 1 et 2 fois ionisés et e^+ un trou électronique,

$$[e^+] = [X_i'] + 2[X_i'']$$

et x, écart à la stoechiométrie dans la formule $MX_1 + x$ est alors :

$$x = [X_i] + [X_i'] + [X_i'']$$

$$\text{Comme : } [X_i'] = K_f K_1 [e^+]^{-1} P_{x_2}^{1/2}$$

$$\text{et : } [X_i''] = K_f K_1 K_2 [e^+]^{-2} P_{x_2}^{1/2}$$

$$[e^+]^3 = K_f K_1 [e^+] P_{x_2}^{1/2} + 2 K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{1/2}$$

$$\text{et } x = K_f P_{x_2}^{1/2} + K_f K_1 [e^+]^{-1} P_{x_2}^{1/2} + K_f K_1 K_2 [e^+]^{-2} P_{x_2}^{1/2}$$

Considérons uniquement les cas limites :

$$\text{a) Si } [X_i] \gg [X_i'] \gg [X_i''] :$$

Alors $[e^+]$ varie comme $[X_i']$ et x comme $[X_i]$

$$[e^+] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{1/4}$$

$$\text{et } x = K_f P_{x_2}^{1/2}$$

$$\text{b) Si } [X_i'] \gg [X_i''] \text{ et } [X_i'] \gg [X_i] :$$

c'est-à-dire : $1/2 X_2 (\text{gaz}) \rightleftharpoons X_i' + e^+$

$$\text{alors } x = [e^+] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{1/4}$$

$$\text{c) Si } [X_i''] \gg [X_i'] \text{ et } [X_i''] \gg [X_i] :$$

soit : $1/2 X_2 (\text{gaz}) \rightleftharpoons X_i'' + 2 e^+$

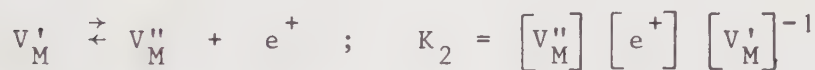
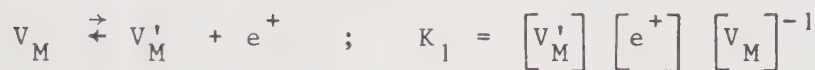
$$[e^+] = (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{1/6}$$

$$\text{et } x = 1/2 (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{1/6}$$

Ces différentes équations, établies pour un composé MX dont le défaut porte sur le chalcogène X, restent identiques pour des composés $M_\alpha X_\beta$ puisque les équilibres concernent exclusivement le chalcogène X dans le réseau et dans la phase gazeuse (X_2).

III - LACUNE METALLIQUE V_M (type p)

La formation de ce défaut s'explique par les équilibres suivants :



V_M , V'_M et V''_M sont des lacunes métalliques qui ont piégé 0, 1 et 2 électrons dans leur champ en créant de façon simultanée des trous électroniques e^+

$$[e^+] = [V'_M] + 2 [V''_M]$$

$$x = [V_M] + [V'_M] + [V''_M]$$

avec x écart à la stoechiométrie dans la formule $M_1 - x X$

$$\text{Alors : } [V'_M] = K_f K_1 [e^+]^{-1} P_{x_2}^{1/2}$$

$$\text{et } [V''_M] = K_f K_1 K_2 [e^+]^{-2} P_{x_2}^{1/2}$$

$$D'où \left[e^+ \right]^3 = K_f K_1 \left[e^+ \right] P_{x_2}^{1/2} + 2 K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{1/2}$$

$$x = K_f P_{x_2}^{1/2} + K_f K_1 \left[e^+ \right]^{-1} P_{x_2}^{1/2} + K_f K_1 K_2 \left[e^+ \right]^{-2} P_{x_2}^{1/2}$$

Les cas limites sont alors :

$$a) \left[V_M \right] \gg \left[V'_M \right] \gg \left[V''_M \right]$$

$$\left[e^+ \right] \text{ varie comme } \left[V'_M \right] \text{ et } x \text{ comme } \left[V_M \right]$$

$$\left[e^+ \right] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{1/4}$$

$$x = K_f P_{x_2}^{1/2}$$

$$b) \left[V'_M \right] \gg \left[V''_M \right] \text{ et } \left[V'_M \right] \gg \left[V_M \right]$$

$$\text{soit : } 1/2 X_2 (\text{gaz}) \rightleftharpoons X (\text{rét.}) + V'_M + e^+$$

$$x = \left[e^+ \right] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{1/4}$$

$$c) \left[V''_M \right] \gg \left[V'_M \right] \text{ et } \left[V''_M \right] \gg \left[V_M \right]$$

$$\text{c'est-à-dire } 1/2 X_2 (\text{gaz}) \rightleftharpoons X (\text{rét.}) + V''_M + 2 e^+$$

$$\left[e^+ \right] = (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{1/6}$$

$$\text{et } x = 1/2 (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{x_2}^{1/6}$$

IV - MÉTAL INTERSTITIEL M_i (type n)

La création de ce défaut correspond aux équilibres suivants :





M_i , $M_i^{\cdot}$ et $M_i^{\cdot\cdot}$ sont des atomes métalliques interstitiels 0, 1 et 2 fois ionisés et e^- un électron de conduction.

$$[e^-] = [M_i^{\cdot}] + 2 [M_i^{\cdot\cdot}]$$

$$\text{et } x = [M_i] + [M_i^{\cdot}] + [M_i^{\cdot\cdot}]$$

x est l'écart à la stoechiométrie dans la formule $M_1 + x X$.

$$\text{Comme : } [M_i^{\cdot}] = K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-1}$$

$$\text{et } [M_i^{\cdot\cdot}] = K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-2}$$

$$[e^-]^3 = K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-] + 2 K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2}$$

$$\text{et } x = K_f P_{x_2}^{-1/2} + K_f K_1 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-1} + K_f K_1 K_2 P_{x_2}^{-1/2} [e^-]^{-2}$$

Considérons les cas où un seul élément interstitiel est dominant :

$$a) [M_i] \gg [M_i^{\cdot}] \gg [M_i^{\cdot\cdot}]$$

$$[e^-] \text{ varie comme } [M_i^{\cdot}] \text{ et } x \text{ comme } [M_i]$$

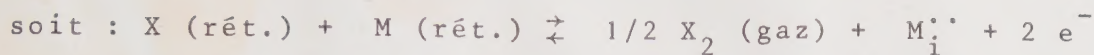
$$[e^-] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{-1/4} \text{ et } x = K_f P_{x_2}^{-1/2}$$

$$b) [M_i^{\cdot}] \gg [M_i^{\cdot\cdot}] \text{ et } [M_i^{\cdot}] \gg [M_i]$$

$$\text{c'est-à-dire : } X (\text{rét.}) + M (\text{rét.}) \rightleftharpoons 1/2 X_2 (\text{gaz}) + M_i^{\cdot} + e^-$$

$$x = [e^-] = (K_f K_1)^{1/2} P_{x_2}^{-1/4}$$

$$c) \left[M_i^{\cdot\cdot} \right] \gg \left[M_i^{\cdot} \right] \quad \text{et} \quad \left[M_i^{\cdot\cdot} \right] \gg \left[M_i \right]$$



$$\text{alors } [e^-] = (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{X_2}^{-1/6}$$

$$\text{et } x = 1/2 (2 K_f K_1 K_2)^{1/3} P_{X_2}^{-1/6}$$

Ces relations, établies pour un composé MX dont le défaut porte sur le métal M, ne sont valables pour des composés $M_{\alpha} X_{\beta}$ que si l'exposant de la pression du chalcogène P_{X_2} est multiplié par β / α afin de tenir compte du degré d'oxydation normal du métal dans le réseau.

